Übergangswahrscheinlichkeiten für strahlende und strahlungslose Übergänge an F- und F'-Zentren

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Physik
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Ireneo Rojas Hernández
aus Mexiko

1978

Übergangswahrscheinlichkeiten für strahlende und strahlungslose Übergänge an F- und F'-Zentren

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Physik
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Ireneo Rojas Hernández

aus Mexiko

1978

"Gedruckt mit Unterstützung des Deutschen Akademischen Austauschdienstes".

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Februar 1978

Dekan: Prof. Dr. E. Schmid

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Stumpf

2. Berichterstatter: Prof. Dr. F. Wahl

Fotodruck Spengler
Lessingstraße 4 · 7401 Neustetten 1
Telefon (07472) 22145

Herrn Prof. Dr. H. Stumpf danke ich für die Überlassung des interessanten Themas und für viele fruchtbare Anregungen. Desweiteren danke ich Herrn Prof. Dr. F. Wahl für seine kritisch-konstruktive Durchsicht meiner Arbeit.

Herrn Dr. W. Renn bin ich für die ständige Betreuung der Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Ebenso danke ich Herrn Dr. W. Heinzel für die vielen klärenden Diskussionen über Grund- und Detailprobleme.

Schließlich danke ich allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe "Festkörperphysik" am Lehrstuhl von Prof. Dr. H. Stumpf, insbesondere den Herren Dr. A. Rieckers und Dipl. Physiker F. Tröster, die durch Gespräch und Diskussion zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Dem Zentrum für Datenverarbeitung danke ich für die großzügige Überlassung von Rechenzeit.

Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst danke ich für die finanzielle Unterstützung, dasselbe gilt auch für den Consejo Nacional de Ciencia y Technologia, der mir den Anfang meines Aufenthaltes in der Bundesrepublik Deutschland ermöglicht hat.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung

Kapitel I: Theoretische Grundlagen

1. Quantenmechanische Grundlagen 1
2. Quantenstatistik 3
3. Reaktionskinetik 6

Kapitel II: Übergangswahrscheinlichkeiten

4. Strahlende Übergangswahrscheinlichkeiten 8
5. Absorption 12
6. Emission 17
7. Strahlungslose Übergangswahrscheinlichkeiten 20
8. Strahlungslose Übergangswahrscheinlichkeiten von F^* ins F-Zentrum 25
9. Strahlungslose Übergangswahrscheinlichkeiten von $W^K(F^*,C)$ und $W^K(F',C)$ 28
10. Strahlungslose Übergangswahrscheinlichkeiten von $W^K(C,F^*)$ und $W^K(C,F')$ 31

Kapitel III: Numerische Auswertungen

11. Numerische Berechnungen von $W^S(F^*,F)$ und $W^S(F,F^*)$ 33
12. Numerische Berechnungen von $W^K(F,F^*)$, $W^K(C,F^*)$, $W^K(F^*,C)$, $W^K(C,F')$ und $W^K(F',C)$ 37
13. Die Lebensdauer und die Quantenausbeute des F^*-Zentrums 39

Schlußbemerkung 42

Anhänge:

Anhang A I
Anhang B IV
Anhang C VI
Anhang D VIII
Anhang E XI
Anhang F XXVIII

Einleitung

Die Physik der nichtmetallischen Festkörper kann man nur durch das Verständnis der elektronischen Prozesse an Störzentren besser verstehen, so werden z.B. Absorption- und Emissionspektren, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, die elektronische und ionische Leitfähigkeit, das photochemische Verhalten, die Diffusion und die Wärmeleitung, die dielektrische und magnetische Suszeptibilität und viele andere Eigenschaften durch Störstellen bestimmt (Pick (26)).

Die F- und F'-Zentren in Alkalihalogenidkristallen stellen zwei solche Störzentren dar. Sie sind seit langer Zeit eingehend untersucht worden (Born und Mayer (39), Born und Huang (40), Seitz (41) und Mott und Gurney (42)). Anschließend an diese erwähnten Arbeiten finden wir in der Literatur das Buch von Pekar (43) und Stumpf (1). Wir finden die neuesten Zusammenfassungen über das F-Zentren-Thema in den folgenden Büchern: Schulman und Compton (44), Markham (45), Fowler (46). Als bezeichnend sind noch die Arbeiten von Lüty (47), Pick (26, 48) und Smith et al. (49) zu erwähnen.

In der vorliegenden Arbeit befassen wir uns mit der mikroskopischen Theorie der Übergangswahrscheinlichkeiten von F- und F'-Zentren. Die Theorie ist von Stumpf (1, 2, 3, 11, 18, 19, 50, 51, 52, 53, 54, 55) hauptsächlich entwickelt worden, und Mitglieder seiner Gruppe haben sich damit beschäftigt Wahl (56), Wagner (57) und ständig durch neue Vorschläge und numerische Berechnungen die erwähnte Theorie verbessert (Rampacher(17), Renn (12, 22), Heinzel (9, 10), Schöll (4), Trautenberg (8), Fraser (21)).

Mit den numerischen Berechnungen der strahlenden und strahlungslosen Übergangswahrscheinlichkeiten können wir unsere theoretischen Ergebnisse mit dem Experiment vergleichen. Dies geschieht in dem Ausdruck der Lebensdauer und der Quantenausbeute, wie es in den Abbildungen 2 und 3 deutlich bemerkbar ist.

Mit den erwähnten Übergangswahrscheinlichkeiten haben wir auch die Möglichkeit, die reaktionskinetischen Gleichungen (3.1) zu lösen. Aus diesen dargelegten Gründen dient die vorliegende Arbeit als Basis für zukünftige Arbeiten in der Theorie der Reaktionskinetik, die in der Stumpfschen Gruppe eingehend erforscht wird.

Kapitel I: Theoretische Grundlagen

1. Quantenmechanische Grundlagen

Wir gehen von einem mikroskopischen Modell aus, das Stumpf (1) vor zwanzig Jahren entwickelt und seitdem ständig überarbeitet und verbessert hat (2, 3).

Das System, das wir betrachten, wird durch die Schrödingergleichung

$$H|\Psi(t)\rangle = i\hbar \frac{d}{dt}|\Psi(t)\rangle \tag{1.1}$$

beschrieben (3) mit dem Hamiltonoperator

$$H = K + S + W + H^S + H^W \tag{1.2}$$

wobei die einzelnen Operatoren folgende Bedeutung haben:

K: = Der Kristalloperator des Mosaikblocks, der die kinetischen Energien der Elektronen und Gitterkerne sowie ihre sämtlichen Coulomb-Wechselwirkungen enthält;

S: = Der Operator des Strahlungsfeldes;

W: = Der Wärmebadoperator;

H^S: = Der Wechselwirkungsoperator zwischen dem Strahlungsfeld und den Kristallelektronen;

H^W: = Der Wechselwirkungsoperator zwischen dem Wärmebad und den Gitterschwingungen des Kristalls.

Der Hamiltonoperator kann in einen wechselwirkungsfreien Anteil H^O und einen Störoperator H^1 aufgespalten werden:

$$H = H^0 + H^1 \tag{1.3}$$

H^1 bewirkt die Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen.

Das wechselwirkungsfreie Problem ist durch

$$H^0|n m \nu \rho\rangle = (E^n_m + E_\nu + E_\rho)|n m \nu \rho\rangle \tag{1.4}$$

gegeben, wobei $|n m \nu \rho\rangle = |n m\rangle \otimes |\nu\rangle \otimes |\rho\rangle$ als Tensorprodukt der Eigenzustände der unkorrelierten Subsysteme des Kristalls $|n\,m\rangle$, des

Strahlungsfeldes $|\nu\rangle$ und des Wärmebades $|\rho\rangle$ definiert ist. Mit $|\nu\rangle$, $|\rho\rangle$ und $|n\,m\rangle$ bildet man die folgenden Eigenwertgleichungen:

$$S|\nu\rangle = E_\nu|\nu\rangle \qquad \text{für das Strahlungsfeld}$$

$$W|\rho\rangle = E_\rho|\rho\rangle \qquad \text{für das Wärmebad}$$

$$D_n|n\,m\rangle = E^n_m|n\,m\rangle \qquad \text{für den Kristall}$$

(n und m sind die Gesamtheit der Elektronen- bzw. der Phononenquantenzahlen).

Verwendet man die adiabatische Näherung und vernachlässigt Auger-Prozesse, so erhält man für den Kristalloperator:

$$K = D_n + K^t \tag{1.5}$$

K^t enthält die nichtadiabatischen Störterme und verursacht strahlungslose Übergänge zwischen den elektronischen Zuständen. In (3) und (4) wird diese Aufteilung von K ausführlich dargestellt.

Aus (1.2), (1.3) und (1.5) ergibt sich dann

$$H^0 = S + W + D_n \tag{1.6}$$

und

$$H^1 = H^w + H^s + K^t \tag{1.7}$$

Der zeitabhängige Zustand des Mosaikblocks $|\Psi(t)\rangle$ wird nach den ungestörten Eigenzuständen $|n\,m\,\nu\,\rho\rangle$ entwickelt:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{n\,m\,\nu\,\rho} C_{n\,m\,\nu\,\rho}(t)\,|n\,m\,\nu\,\rho\rangle \tag{1.8}$$

die Summe läuft über ein vollständiges System von Eigenzuständen. $C_{n\,m\,\nu\,\rho}(t)$ ist durch

$$C_{n\,m\,\nu\,\rho}(t) := \langle n\,m\,\nu\,\rho|\Psi(t)\rangle = \langle n\,m\,\nu\,\rho|\,U(t)\,|\Psi(0)\rangle$$

mit dem Zeitentwicklungsoperator U(t) gegeben.

2. Quantenstatistik

Wir betrachten die makroskopischen Observablen als zeitliche Mittelwerte der Mikroobservablen. Da das betrachtete Nichtgleichgewichtssystem irreversibel ist, muß es durch eine irreversible stochastische Gleichung beschrieben werden. Um diese abzuleiten, gehen wir von der von-Neumann-Gleichung (5) für den statistischen Operator $\hat{\rho}(t)$ des quantenmechanischen Gemisches von Mosaikblöcken aus:

$$\frac{d}{dt}\hat{\rho}(t) = -\frac{i}{\hbar}\left[H, \hat{\rho}(t)\right] \tag{2.1}$$

Wegen der makroskopischen Meßunschärfe wird eine Vergröberung der Observablen und des statistischen Operators induziert; so stellt der Diagonalanteil H° des Hamiltonoperators H bezüglich $|n m \nu \rho\rangle$ die langsam veränderliche, zu H gehörige Grobobservable dar, der Diagonalanteil von $\hat{\rho}(t)$ stellt den entsprechenden vergröberten statistischen Operator dar, und die unbeobachtbaren Nichtdiagonalanteile rufen gerade den makroskopischen Informationsverlust hervor.

Wir legen weiterhin das Zeitskalenpostulat zugrunde

$$\tau_0 \ll \tau \ll \tau_r \tag{2.2}$$

wobei

τ_0 die Zeit ist, in der sich mikroskopische Veränderungen vollziehen, z.B. Molekularstoßzeit; und

τ_r die Relaxationszeit ist, in der das System das thermodynamische Gleichgewicht erreicht.

Wir bekommen aus (2.1) für den vergröberten statistischen Operator eine irreversible stochastische Gleichung vom Markoff-Typ (6).

Die diagonalen Matrixelemente des statistischen Operators, d.h. die groben Besetzungswahrscheinlichkeiten $P_a(t)$, gehorchen der Pauli-Master-Gleichung

$$\dot{P}_b(t) = \sum_{a \neq b} W_{ba}\left[P_a(t) - P_b(t)\right] \tag{2.3}$$

* Die Ableitung von (2.3) ist in (3) und (6) zu finden.

wobei die Summe $\sum_a$ über ein vollständiges Orthonormalsystem von Eigenzuständen läuft und $P_a := \mathrm{Sp}\,\hat{\rho}(t)\mathbb{P} = \langle a|\hat{\rho}|a\rangle$

P_a ist die Besetzungswahrscheinlichkeit für den Eigenzustand $|a\rangle$ von H^0;

$\mathbb{P}$ ist der Projektionsoperator auf den Zustand $|a\rangle$.

Die Koeffizienten $W_{ba} := \frac{d}{dt}|\langle b|U(t)|a\rangle|^2$ stellen die differentiellen Übergangswahrscheinlichkeiten vom Zustand $|a\rangle$ zum Zustand $|b\rangle$ dar (7). In der störungstheoretischen Näherung erster Ordnung sind die W_{ba} durch

$$W_{ba} \approx \frac{2\pi}{\hbar}|\langle b|H^1|a\rangle|^2\delta(E_b - E_a) \tag{2.4}$$

gegeben. Die scharfe Deltafunktion $\delta(E_b - E_a)$ bekommt ihre strenge Gültigkeit nur im thermodynamischen Limes.

Wenn wir den Ausdruck von H^1 (1.7) in (2.4) einsetzen unter Berücksichtigung der Zustände $|nm\rangle\otimes|\nu\rangle\otimes|\rho\rangle$, zerfällt (2.4) infolge der fehlenden Korrelationen der Störoperatoren H^W, H^S und K^t in:

$$W_{n m \nu \rho, n' m' \nu' \rho'} = W^K_{n m \nu \rho, n' m' \nu' \rho'} + W^S_{n m \nu \rho, n' m' \nu' \rho'} + W^W_{n m \nu \rho, n' m' \nu' \rho'} \tag{2.5}$$

mit

$$W^K_{n m \nu \rho, n' m' \nu' \rho'} := \frac{2\pi}{\hbar}|\langle nm|K^t|n'm'\rangle|^2 \delta(E^n_m - E^{n'}_{m'})\,\delta_{\nu\nu'}\,\delta_{\rho\rho'} \tag{2.6}$$

$$W^K_{n m \nu \rho, n' m' \nu' \rho'} =: W^K_{nm,n'm'}\,\delta_{\nu\nu'}\,\delta_{\rho\rho'} \quad \text{(in abgekürzter Form)}$$

$$W^S_{n m \nu \rho, n' m' \nu' \rho'} := \frac{2\pi}{\hbar}|\langle nm\nu|H^S|n'm'\nu'\rangle|^2 \delta(E^n_m + E_\nu - E^{n'}_{m'} - E_{\nu'}) \tag{2.7}$$

$$W^S_{n m \nu \rho, n' m' \nu' \rho'} =: W^S_{nm\nu,n'm'\nu'}\,\delta_{\rho\rho'} \quad \text{(in abgekürzter Form)}$$

$$W^{w}_{nm\nu\rho,\,n'm'\nu'\rho'} := \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle m\rho|H^{w}|m'\rho'\rangle\right|^{2}\delta(E^{n}_{m}+E_{\rho}-E^{n'}_{m'}-E_{\rho'})\,\delta_{nn'}\,\delta_{\nu\nu'} \tag{2.8}$$

$$W^{w}_{nm\nu\rho,\,n'm'\nu'\rho'} =: W^{w}_{m\rho,\,m'\rho'}\,\delta_{nn'}\,\delta_{\nu\nu'} \quad \text{(in abgekürzter Form)}$$

Setzen wir (2.6), (2.7) und (2.8) in (2.3) ein, so bekommt man die Pauli-Master-Gleichung

$$\begin{aligned}\dot{P}_{nm\nu\rho}(t) = &\sum_{n'm'} W^{k}_{nm,\,n'm'}\left[P_{n'm'\nu\rho}(t) - P_{nm\nu\rho}(t)\right] \\ &+ \sum_{n'm'\nu'} W^{s}_{nm\nu,\,n'm'\nu'}\left[P_{n'm'\nu'\rho}(t) - P_{nm\nu\rho}(t)\right] \\ &+ \sum_{m'\rho'} W^{w}_{m\rho,\,m'\rho'}\left[P_{nm'\nu\rho'}(t) - P_{nm\nu\rho}(t)\right]\end{aligned} \tag{2.9}$$

Wir wollen aber nur die Bilanzgleichungen für das Subsystem der Elektronen zur Verfügung haben. Deshalb müssen wir die Freiheitsgrade der übrigen Subsysteme eliminieren.

Die ganze Prozedur, um die Bilanzgleichungen der Elektronen zu erhalten, ist in den Arbeiten (3), (4) und (8) entwickelt und ausführlich dargestellt worden. Deshalb können wir auf die Wiederholung der Rechnungen verzichten und werden von (4) das Endergebnis der Pauli-Master-Gleichung für die Elektronen übernehmen. Dieses lautet:

$$\dot{P}_{n}(t) = \sum_{n'}\left(W^{k}_{nn'} + W^{s}_{nn'}\right)P_{n'} - \sum_{n'}\left(W^{k}_{n'n} + W^{s}_{n'n}\right)P_{n} \tag{2.10}$$

$$W^{s}_{nn'} := \sum_{\nu\nu'} W^{s}_{n\nu,\,n'\nu'}(\beta)\,P_{\nu'}(t) \tag{2.11}$$

stellt die strahlenden Übergangswahrscheinlichkeiten dar, und

$$W^{k}_{nn'} := \sum_{mm'} W^{k}_{nm,\,n'm'}\,f_{m'}(\beta) \tag{2.12}$$

stellt die strahlungslosen Übergangswahrscheinlichkeiten dar. Die thermische Gleichgewichtsverteilung für die Phononen wurde hier mit $f_{m'}(\beta)$ bezeichnet.

3. Reaktionskinetik

In diesem Abschnitt wurde die Pauli-Master-Gleichung (2.10) für die vorkommenden Elektronenzustände in einem Modell von F- und F'-Zentren spezifiziert und die entsprechenden reaktionskinetischen Gleichungen sind in (3) und (4) abgeleitet worden. Das Termschema sieht so aus:

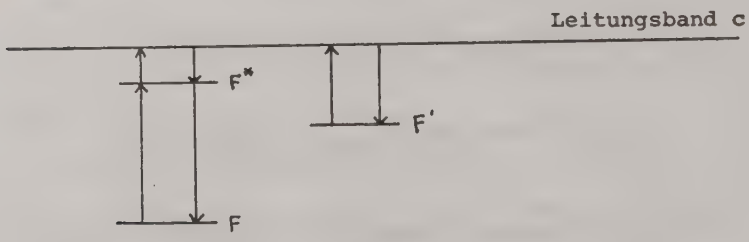

Abb. 1

Das Valenzband ist in diesem Schema weggelassen worden, weil man die thermische Anregung von Valenzelektronen infolge der großen Energielücke (einige eV bei Alkalihalogeniden) vernachlässigen kann.

In (3) wurde allerdings angenommen, daß die Übergangs- und die Besetzungswahrscheinlichkeiten nicht von den Wellenvektoren der Leitungsbandelektronen n anhängen, sondern nur von der Anzahl der Leitungsbandelektronen. Die Abhängigkeit von den Wellenvektoren in den Übergangs- und Besetzungswahrscheinlichkeiten wurde in (4) gründlich berücksichtigt.Danach haben die Bilanzgleichungen für $\bar{k}, \bar{\ell}, \bar{m}$ und $\bar{n}$ die folgende Gestalt:

$$\dot{\bar{k}} = W(F,F^*)\bar{\ell} - W(F^*,F)\bar{k} - W(F',c)\bar{k}\bar{n} + W(c,F')\bar{m}$$

$$\dot{\bar{\ell}} = -W(F,F^*)\bar{\ell} + W(F^*,F)\bar{k} - W(c,F^*)\bar{\ell} + W(F^*,c)\bar{n}(\bar{m}+\bar{n})$$

$$\dot{\bar{m}} = W(F',c)\bar{k}\bar{n} - W(c,F')\bar{m} \qquad (3.1)$$

$$\dot{\bar{n}} = -W(F',c)\bar{k}\bar{n} + W(c,F')\bar{m} + W(c,F^*)\bar{\ell} - W(F^*,c)\bar{n}(\bar{m}+\bar{n})$$

In unserem Mosaikblockmodell seien s Gitterlücken vorhanden, denen aus Gründen der Ladungsneutralität s Störelektronen entsprechen. Diese seien auf folgende Weise gekennzeichnet:

k ist die Anzahl der F-Zentren,

ℓ ist die Anzahl der F^*-Zentren,

m ist die Anzahl der F'-Zentren,

n ist die Anzahl der Leitungsbandelektronen.

Die Ladungsneutralitätsbedingung lautet dann:

$$S = k + \ell + 2m + n$$

Es muß noch erwähnt werden, daß Spinabhängigkeit und Wechselwirkung zwischen verschiedenen Störzentren vernachlässigt worden sind.

Wir haben uns nur auf Anregung von Störelektronen beschränkt. Infolgedessen haben wir in den Bilanzgleichungen (3.1) mit folgenden Übergangswahrscheinlichkeiten für die Störelektronen zu tun:

$W(F^*, F)$ stellt die Übergangswahrscheinlichkeit für das Störelektron von F-Grundzustand in den F -angeregten Zustand dar.

Dieser Prozeß findet nur strahlend statt, da der thermische Übergang bei Temperaturen unterhalb der Zimmertemperaturen keine Rolle spielt.

Der inverse Prozeß $W(F, F^*)$ kann dagegen strahlend oder strahlungslos stattfinden. Der strahlende Übergang entspricht dem Emissionsvorgang.

$W(F^*, c)$ stellt die Übergangswahrscheinlichkeit von einem Leitungsbandzustand in einen F^*-Zustand (Einfang durch eine unbesetzte Gitterlücke) dar.

Der inverse Prozeß $W(c, F^*)$ führt zu den thermischen Ionisationsvorgängen. W(F', c) stellt die Übergangswahrscheinlichkeit von einem Leitungsbandzustand in einen F'-Zustand (Einfang durch ein einfach besetztes F-Zentrum) dar. Dieser Prozeß kann im allgemeinen strahlend oder strahlungslos stattfinden. Der inverse Prozeß W(c, F') führt zu der thermischen oder optischen Abtrennung.

Im nächsten Kapitel werden wir uns mit den Übergangswahrscheinlichkeiten eingehend befassen.

Kapitel II: Übergangswahrscheinlichkeiten

4. Strahlende Übergangswahrscheinlichkeiten

Der Übergang des F-Zentrums vom Grundzustand in den angeregten Zustand wird im allgemeinen durch Einstrahlen von Licht in die F-Bande angeregt. Die Rückkehr in den Grundzustand erfolgt strahlend (Fluoreszenz) oder strahlungslos, wie bereits im vorigen Abschnitt erwähnt worden ist. Bevor wir später auf die mathematische Behandlung eingehen, werden wir bei unseren weiteren Rechnungen folgende Näherungen einführen.

1. Statt der harmonischen Phononenzustände verwenden wir die dressed Phononenzustände, die von Stumpf (11) eingeführt worden sind und die dann später Heinzel (9) in seiner allgemeinen Behandlung der vibronischen Anteile für strahlende und strahlungslose Übergänge mit erzeugenden Funktionen verwendet hat. Dieses Vorgehen ermöglicht uns, die strahlungslosen Übergänge in den diskreten Niveaus zu errechnen, da statt der scharfen Deltafunktion eine aufgeweichte Deltafunktion eingeführt worden ist.

2. Wir betrachten den Fall, bei dem das F-Zentrum nur an einen Oszillator gekoppelt ist. Den allgemeinen Fall kann man ohne besondere Schwierigkeit behandeln. Wir haben uns daher wegen des numerischen Rechenaufwandes auf den einfachsten Fall konzentriert.

3. Alle elektronischen gekoppelten Gitterschwingungen beim Elektronenzustand $|n\rangle$ bzw. $|n'\rangle$ [1] haben dieselbe Frequenz, d.h. beim Übergang von $|n\rangle$ in $|n'\rangle$ oder umgekehrt verändert die Frequenz nicht $w^n = w^{n'}$. Der Grund dafür ist, daß beim F-Zentrum in den Ionenkristallen das Elektron vorwiegend an die Gitterschwingungen des optischen longitudinalen Zweiges gekoppelt ist; und die Quasientartung des optischen longitudinalen Zweiges kann zu einer vollständigen Entartung idealisiert werden.

4. Der Einfachheit halber führen wir die statische Näherung bzw. die Condon-Approximation ein. Diese besagt, daß die elektro-

---

[1] $|n\rangle$ und $|n'\rangle$ bezeichnen hier den End- und Anfangszustand des Elektronenzustandes.

nischen Matrixelemente $\langle n|\bar{r}|n'\rangle$ von den Normalkoordinaten nicht abhängen. Von diesen vier erwähnten Näherungen werden wir in den nächsten Abschnitten Gebrauch machen.

Wir fangen mit der Berechnung der strahlenden Übergangswahrscheinlichkeiten an. Nach (2.7) und (2.11) erhält man den Ausdruck

$$W^s_{nn'} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\nu\nu'} P_{\nu'} \sum_{mm'} f_{m'}(\beta) |\langle n m \nu | H^s | n' m' \nu' \rangle|^2 \delta\left(E^n_m + E_\nu - E^{n'}_{m'} - E_{\nu'}\right) \quad (4.1)$$

mit $f_{m'}(\beta) = z^{-1} e^{-\beta \mathcal{E}^{n'}_{m'}}$ *) als Phononen-Gleichgewichtsverteilung. Die Zwischenrechnungen von (4.1) wurden von Heinzel (9), (10) und Schöll (4) ausführlich behandelt. Um eine Wiederholung zu vermeiden, werden wir das Ergebnis aus (4) entnehmen. Wir erhalten also

$$W^s_{nn'} = \sum_{\substack{\nu_1 \cdots \nu_M \\ \nu'_1 \cdots \nu'_M}} \sum_{x=1} W^o_{nn'}(x) \left[(\nu'_x + 1) \delta_{\nu_x, \nu'_x + 1} + \nu'_x \delta_{\nu_x, \nu'_x - 1} \right] \prod_{\substack{\lambda=1 \\ \neq x}}^{M} \delta_{\nu_\lambda \nu'_\lambda} \prod_{\lambda=1}^{M} P_{\nu'_\lambda} \quad (4.2)$$

mit

$$W^o_{nn'}(x) = \frac{(2\pi)^2}{3V} \omega_x |\langle n|\bar{r}e|n'\rangle|^2 z^{-1} \sum_{mm'} e^{-\beta \mathcal{E}^{n'}_{m'}} |\langle \Phi^n_m | \Phi^{n'}_{m'} \rangle|^2 \delta_{g_x}\left(E^n_m - E^{n'}_{m'} + U^n_n - U^{n'}_{n'} \mp \hbar\omega\right) \quad (4.3)$$ **)

oder $W^o_{nn'}(x) = \frac{(2\pi e)^2}{3V} \omega_x W^x(\Omega, \beta)$ siehe Anhang E.

Das erste Kroneckersymbol in der eckigen Klammer der Gleichung (4.2) beschreibt die induzierte und spontane Emission, das zweite entsprechend die Absorption. Für die Absorption gilt $E_\nu - E_{\nu'} < 0$ und für die Emission $E_\nu - E_{\nu'} > 0$; daher müssen wir im ersten Fall $\hbar\omega$ im Argument der Lorentzfunktion in (4.3) mit negativen, im zweiten Fall mit positiven Vorzeichen versehen.

Um den Ausdruck $W^o_{nn'}(x)$ zu bekommen, haben wir von der 4. Näherung Gebrauch gemacht, wobei wir $|n\rangle = \Psi^o_n$ und $|n'\rangle = \Psi^o_{n'}$ eingesetzt haben.

$\langle \Phi^n_m | \Phi^{n'}_{m'} \rangle$ sind die Franck-Condon Integrale (siehe Anhang E).

---

*) Die Energie $\mathcal{E}^{n'}_{m'}$ setzt sich additiv aus Ein-Oszillator-Energien zusammen $\mathcal{E}^{n'}_{m'} = \sum_t (m'_t + \frac{1}{2}) \hbar\omega^{n'}_t$

**) $U^n_n - U^{n'}_{n'}$ ist die statische Energiedifferenz, Renn (12).

Der Franck-Condon-Anteil von (4.3) wurde von Heinzel (9) ausführlich behandelt. Wir sind zu folgendem Ergebnis gekommen:

$$W^{\circ}_{nn'}(x) = \frac{(2\pi)^2}{3V}\omega_x \left|\langle \psi^{\circ}_{n} | e\vec{r} | \psi^{\circ}_{n'} \rangle\right|^2 \sum_{\mu=-\infty}^{\infty} \sigma^{\circ}(\mu,\beta)\,\delta_{x/2}\left(\mu\hbar\omega + U^{n}_{n} - U^{n'}_{n'} \mp \hbar\omega_x\right) \tag{4.4}$$

mit

$$\sigma^{\circ}(\mu,\beta) := \exp\left\{-\alpha^2 \frac{1+e^{-\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}\right\} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{a^{m+\mu}}{(m+\mu)!}\,\frac{b^m}{m!} \tag{4.5}$$

und $$a = \frac{\alpha^2}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} \quad ; \quad b = \frac{\alpha^2 e^{-\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}$$

Wenn wir die statistische Unabhängigkeit der Photonen voraussetzen, haben wir folgende Beziehung:

$$P_{\nu'} = \prod_{\lambda=1}^{M} P_{\nu'_\lambda} \tag{4.6}$$

mit der Normierung $$\sum_{\nu'_\lambda=0}^{\infty} P_{\nu'_\lambda} = 1 \tag{4.7}$$

Es wird nun (4.2) über alle Photonen gemittelt. Unter Berücksichtigung von (4.6) und (4.7) bekommen wir:

$$W^{s}_{nn'} = \sum_{\nu_1 \cdots \nu_M} \sum_{x=1}^{M} \sum_{\nu'_x} W^{\circ}_{nn'}(x)\left[(\nu'_x+1)\,\delta_{\nu_x,\nu'_x+1} + \nu'_x\,\delta_{\nu_x,\nu'_x-1}\right] P_{\nu'_x} \prod_{\substack{\lambda=1 \\ \neq x}}^{M} P_{\nu_\lambda} \tag{4.8a}$$

bzw.

$$W^{s}_{nn'} = \sum_{x=1}^{M} \sum_{\nu_x \nu'_x} W^{\circ}_{nn'}(x)\left[(\nu'_x+1)\,\delta_{\nu_x,\nu'_x+1} + \nu'_x\,\delta_{\nu_x,\nu'_x-1}\right] P_{\nu'_x} \tag{4.8b}$$

Wir führen nun die mittlere Photonenbesetzungszahl $\bar{\nu}_x$ der Mode x ein

$$\bar{\nu}_x := \mathrm{Sp}\,\hat{\nu}_x \hat{\rho} = \sum_{\nu_x=0}^{\infty} \nu_x P_{\nu_x} \tag{4.9}$$

Setzt man (4.9) in die Gleichung (4.8b) ein, so ergibt sich für die Absorption:

$$W^s_{nn'} = \sum_{x=1}^{M} \sum_{\nu_x \nu'_x} W^o_{nn'}(x)\, \nu'_x\, \delta_{\nu_x, \nu'_x - 1}\, P_{\nu'_x}$$

$$W^s_{nn'} = \sum_{x=1}^{M} W^o_{nn'}(x)\, \bar{\nu}_x \qquad (4.10)$$

Für die Emission bekommen wir

$$W^s_{nn'} = \sum_{x=1}^{M} \sum_{\nu_x \nu'_x} W^o_{nn'}(x)\,(\nu'_x + 1)\, \delta_{\nu_x, \nu'_x + 1}\, P_{\nu'_x}$$

$$W^s_{nn'} = \sum_{x=1}^{M} W^o_{nn'}(x)\,(\bar{\nu}_x + 1). \qquad (4.11)$$

Man kann in (4.11) deutlich erkennen, daß $W^o_{nn'}(x)$ die Wahrscheinlichkeit für die spontane Emission ist und $W^o_{nn'}(x)\,\bar{\nu}_x$ diejenige für induzierte Emission.

In den folgenden Abschnitten werden wir die Absorption und Emission eingehend behandeln.

5. Absorption

Es wird nun der Absorptionsvorgang ausführlich diskutiert, d.h. die Übergangswahrscheinlichkeit eines F-Elektrons, das von dem Grundzustand in einen angeregten Zustand durch die Einstrahlung in die F-Bande übergeht.

Nach der Gleichung (4.10) für die Absorption haben wir:

$$W^s(F^*;F) = \frac{(2\pi)^2}{3V} \left| \langle \psi_{F^*} | e\vec{r} | \psi_F \rangle \right|^2 \sum_{\varkappa=1}^{M} \omega_\varkappa \bar{\nu}_\varkappa \sum_{\mu=-\infty}^{\infty} \sigma^{(\mu,\beta)} \delta_{\gamma/2} \left(\mu\hbar\omega + U_{F^*} - U_F - \hbar\omega_\varkappa \right) \quad (5.1)$$

Dabei haben wir den Wert von $W^0_{nn'}(\varkappa)$ nach (4.3) in der Gleichung (4.10) eingesetzt. Außerdem haben wir folgende Definitionen eingeführt:

$$U^n_n = U_{F^*} \; ; \quad U^{n'}_{n'} = U_F \; ; \quad \Delta U = U_{F^*} - U_F$$

$$\psi^0_n = \psi_{F^*} \; ; \quad \psi^0_{n'} = \psi_F$$

Die Photonenstromdichte der Mode $\varkappa$ ist durch den folgenden Ausdruck

$$J(\varkappa) := v \frac{\nu_\varkappa}{V} = n^* c \frac{\bar{\nu}_\varkappa}{V} \qquad \text{V ist das Volumen.} \quad (5.2)$$

gegeben. Sie ist das Produkt der mittleren Photonenkonzentration $\frac{\bar{\nu}_\varkappa}{V}$ und der Teilchengeschwindigkeit v der Photonen in einem Medium mit dem Brechungsindex n^*.

Setzt man (5.2) in die Gleichung (5.1) ein, so folgt:

$$W^s(F^*;F) = \frac{(2\pi)^2}{3n^*c} \left| \langle \psi_{F^*} | e\vec{r} | \psi_F \rangle \right|^2 \sum_{\varkappa=1}^{M} \omega_\varkappa J(\varkappa) \sum_{\mu=-\infty}^{\infty} \sigma^{(\mu,\beta)} \delta_{\gamma/2} \left(\mu\hbar\omega + \Delta U - \hbar\omega_\varkappa \right) \quad (5.3)$$

In der Gleichung (5.3) haben wir nur über diskrete Werte der Photonenimpulse summiert. Das würde bedeuten, daß nur mit monochromatischem Licht in die F-Bande eingestrahlt wird. Das entspricht aber nicht den experimentellen Verhältnissen. Deshalb müssen wir die Photonenstromdichte folgendermaßen ausdrücken:

$$J(\varkappa) = J_0 \, \delta_{\Gamma/2}(\vec{k} - \vec{k}_0) \qquad \text{im } \vec{k}\text{-Raum}$$

bzw. $$J(\varkappa) = J_0 \frac{4\pi^3}{k^2 V} \delta_{\Gamma/2}(k - k) \, \delta(\Theta - \Theta_0) \quad ^{1)} \qquad (5.4)$$

$\delta(\Theta - \Theta_0)$ ist der Winkelanteil.

$\delta_{\Gamma/2}(k-k_0)$ beschreibt die Impulsverteilung des eingestrahlten Lichtes. Setzen wir den Wert von $J(\varkappa)$ aus (5.4) in (5.3) ein, so bekommt man

$$W^S(F^*;F) = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2 c}\left|\langle\psi_{F^*}|e\vec{r}|\psi_F\rangle\right|^2 J_0 \sum_{\varkappa=1}^{M}\omega_\varkappa \sum_{\mu}\sigma^0(\mu,\beta)\frac{4\pi^3}{k^2 V}\delta_{\Gamma/2}(k-k_0)\delta(O-O_0)\cdot \tag{5.5}$$
$$\cdot\,\delta_{\gamma/2}(\mu\hbar\omega+\Delta u-\hbar\omega_\varkappa)$$

Gehen wir zu einem Integral über kontinuierliche Impulse k über

$$\sum_k \rightarrow \frac{2V}{8\pi^3}\int dk \qquad \text{, so erhalten wir:}$$

$$W^S(F^*;F) = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2 c}\left|\langle\psi_{F^*}|e\vec{r}|\psi_F\rangle\right|^2 J_0 \int\frac{1}{k^2}\Omega\sum_{\mu}\sigma^0(\mu,\beta)\delta_{\Gamma/2}(k-k_0)\delta(O-O_0)\cdot$$
$$\cdot\,\delta_{\gamma/2}(\mu\hbar\omega+\Delta u-\hbar\Omega)\,k^2 dk\,dO \tag{5.6}$$

Wir führen nun die Beziehung zwischen Ω und k ein, damit wir die Integration ausrechnen können.

$$\Omega = kc \qquad \text{bzw.} \qquad \hbar\Omega = \hbar kc \tag{5.7}$$

Wir setzen nun (5.7) in die Gleichung (5.6) ein, wobei die Integration über dO ausgeführt worden ist.

$$W^S(F^*;F) = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2 c}\left|\langle\psi_{F^*}|e\vec{r}|\psi_F\rangle\right|^2 J_0 \frac{1}{\hbar}\int\hbar\Omega\sum_{\mu=-\infty}^{\infty}\sigma^0(\mu,\beta)\hbar c\,\delta_{\Gamma/2}(k\Omega-\hbar\Omega_0)\cdot \tag{5.8}$$
$$\cdot\,\delta_{\gamma/2}(\mu\hbar\omega+\Delta u-\hbar\Omega)\frac{1}{\hbar c}d(\hbar\Omega)$$

Wenn wir jetzt die Integration über Ω ausrechnen[2], bekommen wir den Ausdruck

$$W^S(F^*;F) = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2 c\hbar}\left|\langle\psi_{F^*}|e\vec{r}|\psi_F\rangle\right|^2 J_0\sum_{\mu=-\infty}^{\infty}\sigma^0(\mu,\beta)(\mu\hbar\omega+\Delta u)\delta_{\Gamma/2}(\mu\hbar\omega+\Delta u-\hbar\Omega_0) \tag{5.9}$$

In die Gleichung (5.9) setzen wir nun die explizite Form der aufgeweichten Deltafunktion ein, damit wir den endgültigen Ausdruck erhalten:

$$W^S(F^*;F) = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2 c\hbar}\left|\langle\psi_{F^*}|e\vec{r}|\psi_F\rangle\right|^2 J_0\sum_{\mu=-\infty}^{\infty}\sigma^0(\mu,\beta)(\mu\hbar\omega+\Delta u)\frac{1}{\pi}\frac{\Gamma/2}{(\mu\hbar\omega+\Delta u-\hbar\Omega_0)^2+(\Gamma/2)^2} \tag{5.10}$$

---

1) $J(\varkappa)$ wird im k-Raum berechnet. $\frac{4\pi^3}{k^2V}$ ist eine Normierungskonstante.

2) Für die Integration wird $\delta_{\gamma/2}$ als Delta-Funktion behandelt.

Wir haben bis jetzt von dem elektronischen Matrixelement $|\langle\psi_{F^*}|e\bar{r}|\psi_F\rangle|^2$ abgesehen. Wir wollen nun das Endergebnis aufschreiben. Da die analytischen Rechnungen im Anhang A ausführlich durchgeführt worden sind, werden wir das Endergebnis übernehmen.

Um die erwähnten elektronischen Matrixelemente ausrechnen zu können, sind für ψ_F und ψ_{F^*} folgende Wellenfunktionen, die Renn (12) ausgerechnet hat, verwendet worden:

$$\psi_F = \frac{\alpha^{3/2}}{\sqrt{7\pi}}(1+\alpha r)e^{-\alpha r} \tag{5.11}$$

$$\psi_{F^*} = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}}\left[\lambda\psi_{2s}+\psi_{2p}\right] \tag{5.12}$$

mit $$\psi_{2s} = c\gamma^{3/2}(1-\delta r)e^{-\gamma r} \tag{5.13}$$

$$\psi_{2p} = \frac{\beta^{5/2}}{\sqrt{\pi}} r\cos\vartheta e^{-\beta r} \quad 1) \tag{5.14}$$

wobei α, β, γ, δ und λ dynamische Variationsparameter sind, die von den Normalkoordinaten abhängen. $\alpha_\circ$, $\beta_\circ$, $\gamma_\circ$, $\delta_\circ$ und $\lambda_\circ$ sind statische Variationsparameter, und sie sind unabhängig von den Normalkoordinaten[2)]

$$\begin{aligned}
\alpha &= \alpha_\circ + \sum_i \alpha_i q_i \\
\beta &= \beta_\circ + \sum_i \beta_i q_i \\
\gamma &= \gamma_\circ + \sum_i \gamma_i q_i \\
\delta &= \delta_\circ + \sum_i \delta_i q_i \\
\lambda &= \lambda_\circ + \sum_i \lambda_i q_i
\end{aligned} \tag{5.15}$$

C ist eine Normierungskonstante, die von γ und δ abhängt. Sie hat folgende Gestalt

$$C = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\gamma}{\sqrt{\gamma^2 - 3\delta(\gamma-\delta)}}$$

---

1) Der Variationsparameter β in (5.14) hat mit dem Argument β in $\Gamma^0(\mu,\beta)$ nichts zu tun; hier wurde als Abkürzung für $\frac{1}{kT}$ eingeführt.

2) Statisch bedeutet hier im Gleichgewichtszustand.

Aus dem Anhang A haben wir für $|\langle\psi_{F^*}|e\vec{r}|\psi_F\rangle|^2$ das Ergebnis

$$|\langle\psi_{F^*}|e\vec{r}|\psi_F\rangle|^2 = \frac{1024\, e^2\alpha^3\beta^5(6\alpha+\beta)^2}{7(1+\lambda^2)(\alpha+\beta)^{12}} \quad 1) \qquad (5.16)$$

Wir haben die statische Näherung verwendet, d.h. die Abhängigkeit des elektronischen Matrixelements von den Normalkoordinaten wurde vernachlässigt.

Setzen wir (5.16) in die Gleichung (5.10) ein, so erhalten wir den Ausdruck

$$W^S(F^*,F) = J_0\left(\frac{E_{eff}}{E_c}\right)^2 \alpha_F \frac{4\pi^2}{3M^*}\frac{1024}{7}\frac{\alpha^3\beta^5(6\alpha+\beta)^2}{(1+\lambda^2)(\alpha+\beta)^{12}}\sum_{\mu}\sigma^0(\mu,\tfrac{1}{kT})(\mu\hbar\omega+\Delta U)\cdot$$
$$\cdot\frac{1}{\pi}\frac{\Gamma/2}{(\mu\hbar\omega+\Delta U-\hbar\Omega_0)^2+(\Gamma/2)^2} \qquad (5.17)$$

mit $\alpha_F := \frac{e^2}{\hbar c}$ als die Feinstrukturkonstante.

Wir haben außerdem in (5.17) den Faktor $\left(\frac{E_{eff}}{E_c}\right)^2$ eingeführt[2]. (Ausführliche Erklärungen darüber findet man in Dexter (16)).

Wir führen nun folgende Definition ein:

$$C_F := \alpha_F\left(\frac{E_{eff}}{E_c}\right)^2\frac{4\pi^2}{3M^*}\frac{1024}{7}\frac{\alpha^3\beta^5(6\alpha+\beta)^2}{(1+\lambda^2)(\alpha+\beta)^{12}}\sum_{\mu=-\infty}^{\infty}\sigma^0(\mu,\tfrac{1}{kT})(\mu\hbar\omega+\Delta U)\frac{1}{\pi}\frac{\Gamma/2}{(\mu\hbar\omega+\Delta U-\hbar\Omega_0)^2+(\Gamma/2)^2} \qquad (5.18)$$

oder

$$C_F = 4{,}473\left(\frac{E_{eff}}{E_c}\right)^2\frac{\alpha^3\beta^5(6\alpha+\beta)^2}{(1+\lambda^2)M^*(\alpha+\beta)^{12}}\sum_{\mu=-\infty}^{\infty}\sigma^0(\mu,\tfrac{1}{kT})(\mu\hbar\omega+\Delta U)\frac{\Gamma/2}{(\mu\hbar\omega+\Delta U-\hbar\Omega_0)^2+(\Gamma/2)^2}$$

Physikalisch C_F stellt den Absorptionsquerschnitt des F-Zentrums dar, für den ein Fortranprogramm in Anhang F angegeben wird.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten $W^S(F^*,F)$ können mit C_F und J_0 ausgedrückt werden

$$W^S(F^*,F) = J_0 C_F \qquad (5.19)$$

d.h. $W^S(F^*F)$ ist das Produkt vom Absorptionsquerschnitt und vom Anfangswert der Photonenstromdichte.

---

1) α , β und λ sind die statischen Variationsparameter α_0, β_0, λ_0 , wir haben die Indizes unterdrückt.

2) siehe Seite 18

Wir können an dieser Stelle noch die Absorptionskonstante K_F des F-Zentrums einführen, weil K_F eine Größe ist, die in allen experimentellen Arbeiten angegeben worden ist.

Die Beziehung zwischen C_F und K_F ist durch folgende Gleichung

$$K_F = C_F \frac{\bar{k}}{V} \tag{5.20}$$

gegeben worden (4),

mit $\frac{\bar{k}}{V}$ als mittlere Konzentration der F-Zentren.

Mit der Absorptionskonstante K_F und dem Absorptionsquerschnitt werden wir uns noch befassen, wenn wir das Kapitel über die numerischen Rechnungen behandeln.

6. Emission

Wir lassen Lasereffekte außer acht, infolgedessen wird die strahlende Übergangswahrscheinlichkeit $W^s(F,F^*)$ durch die spontane Emission bestimmt. Aus (4.11) haben wir für die spontane Emission

$$W^s(F,F^*) = \sum_{\varkappa=1}^{M} W^o(F,F^*|\varkappa) \tag{6.1}$$

Wenn wir (4.4) verwenden, erhalten wir folgenden Ausdruck:

$$W^s(F,F^*) = \left(\frac{2\pi}{3V}\right)^2 \left|\langle\psi_F|e\vec{r}|\psi_{F^*}\rangle\right|^2 \sum_{\varkappa} \omega_\varkappa \sum_{\mu=-\infty}^{\infty} \sigma^o(\mu,\beta)\, \delta_{\gamma/2}(\mu\hbar\omega - U_{F^*} + U_F + \hbar\omega_\varkappa) \tag{6.2}$$

mit folgenden Definitionen

$$\psi^o_{n'} := \psi_{F^*} \quad ; \quad \psi_n := \psi_F \quad ; \quad U^o_{n'} := U_{F^*} \quad ; \quad U^u_n := U_F$$

Wenn wir die Summation in (6.1) zu einer Integration über kontinuierliche Frequenzen Ω übergehen lassen, bekommen wir

$$W^s(F,F^*) = \int_0^\infty D(\Omega)\, W^o(F,F^*|\Omega)\, d\Omega \tag{6.3}$$

mit $D(\Omega) = \frac{V}{\pi^2 c^3}\Omega^2$ als Zustandsdichte der Photonen (13).

Setzt man (6.2) und die Zustandsdichte der Photonen in (6.3) ein, so erhält man

$$W^s(F,F^*) = \left(\frac{2\pi}{3V}\right)^2 \left|\langle\psi_F|e\vec{r}|\psi_{F^*}\rangle\right|^2 \frac{V}{\pi^2 c^3} \sum_{\mu} \sigma^o(\mu,\beta) \int_0^\infty \Omega^3 d\Omega\, \delta(\hbar\Omega - \Delta U + \mu\hbar\omega) \tag{6.4}$$

mit $\Delta U = U_{F^*} - U_F$.

Wir haben in (6.2) die Lorentzfunktion $\delta_{\gamma/2}$ durch die Deltafunktion ersetzt. Um die Integration in (6.4) ausrechnen zu können, haben wir folgende Eigenschaft der Deltafunktion $\delta(\hbar\Omega) = \frac{1}{\hbar}\delta(\Omega)$ verwendet.

Nachdem wir die Integration in (6.4) ausgerechnet haben, erhalten wir das Ergebnis

$$W^s(F,F^*) = \frac{4}{3c^3\hbar}\left|\langle\psi_F|e\vec{r}|\psi_{F^*}\rangle\right|^2 \sum_{\mu\geq\mu_0} \left(\frac{\Delta U + \mu\hbar\omega}{\hbar}\right)^3 \sigma^o(\mu,\beta) \tag{6.5}$$

Wir haben in unserem Ergebnis μ in $-\mu$ umbenannt.
μ_0 ist die kleinste ganze Zahl, so daß

$$\Delta U + \mu_0 \hbar\omega \geq 0$$

gilt.

Hier muß noch folgendes erwähnt werden:

a) Da wir uns nur auf elektrische Dipolübergänge beschränkt haben, muß man bei den strahlenden elektronischen Übergängen das Matrixelement von $|\langle \psi_F | e\vec{r} | \psi_{F^*} \rangle|^2$ berücksichtigen, das proportional zum Quadrat des elektrischen Feldes ist. Deshalb muß man noch in (6.5) mit dem Faktor $\left(\frac{E_{eff}}{E}\right)^2$ multiplizieren, wobei E_{eff} das effektive elektrische Feld am Ion und E das elektrische Feld im Vakuum ist.

Wir verwenden außerdem folgende Beziehung:

$$\frac{E_{eff}}{E} = \frac{1}{n^*} \frac{E_{eff}}{E_c} \qquad \text{Di Bartolo, Kapitel 17(14),(15)} \quad (6.6)$$

mit E_c als das mittlere elektrische Feld im Kristall.

b) Die Übergangswahrscheinlichkeit für die Emission ist proportional zur Endzustandsdichte der Photonen, d.h. zu $k^2 dk$.
$\vec{k}$ ist der Ausbreitungsvektor der Photonen im Kristall, und sein Betrag ist mit dem Ausdruck

$$k = \frac{n^* \omega}{c} \qquad (6.7)$$

gegeben.

Das bedeutet, daß wir in (6.5) auch noch mit n^{*3} multiplizieren müssen.

Wenn wir a) und b) in (6.5) berücksichtigen, erhalten wir den Ausdruck

$$W(F,F^*) = \frac{4 n^*}{3c^3\hbar}\left(\frac{E_{eff}}{E_c}\right)^2 |\langle \psi_F | e\vec{r} | \psi_{F^*} \rangle|^2 \sum_{\mu \geq \mu_0} \left(\frac{\Delta U + \mu\hbar\omega}{\hbar}\right)^2 \sigma^0(-\mu,\beta) \qquad (6.8)$$

Für das Verhältnis $\frac{E_{eff}}{E_c}$ des elektrischen Feldes haben wir das Lokalfeldverhältnis von Lorentz verwendet, Dexter (16). Es hat die folgende Gestalt

$$\frac{E_{eff}}{E_c} = 1 + \frac{n^{*2} - 1}{3} \qquad (6.7)$$

Die analytischen Rechnungen für die elektronischen Matrixelemente $\langle \psi_F | e\vec{r} | \psi_{F''} \rangle$ sind schon im Anhang A durchgeführt worden. Da $|\langle \psi_F | e\vec{r} | \psi_{F''} \rangle|^2 = |\langle \psi_{F''} | e\vec{r} | \psi_F \rangle|^2$ gilt, brauchen wir nur das Ergebnis aus dem Anhang A für $\langle \psi_F | e\vec{r} | \psi_{F''} \rangle$ zu übernehmen.

Wenn wir (6.7) und das Ergebnis aus dem Anhang A in (6.8) einsetzen, erhalten wir das Endergebnis für die Übergangswahrscheinlichkeit der Emission

$$W^S(F,F'') = \frac{4096}{21} \frac{n^* \alpha_F}{c^2 \hbar^3} \left(1 + \frac{\mu^{*2}-1}{3}\right) \frac{\alpha^3 \beta^5 (\alpha+\beta)^2}{(1+\lambda^2)(\alpha+\beta)^{12}} \sum_{\mu \geq \mu_0} (\Delta u + \mu\hbar\omega)^3 \sigma^0(-\mu,\beta) \qquad (6.9)$$

wobei α , β und λ die statischen Variationsparameter sind.

β im Argument von σ^0 ist kein Parameter, sondern die Abkürzung für $\frac{1}{kT}$, wie wir schon in der Fußnote auf Seite 14 erwähnt haben.

Um die numerischen Auswertungen von (6.9) ausrechnen zu können, haben wir ein Fortranprogramm in Anhang F eingeführt.

7. Strahlungslose Übergangswahrscheinlichkeiten

Es sind bisher die Emission und die Absorption behandelt worden, Vorgänge, die zu den strahlenden Übergängen gehören. Wir müssen nun auf die strahlungslosen Übergänge eingehen, zu denen $W^{K}(F,F^{*})$, $W^{K}(F^{*},C)$, $W^{K}(C,F^{*})$, $W^{K}(F',C)$ und $W^{K}(C,F')$ gehören. Diese Prozesse wurden schon in Abschnitt 3 erwähnt.

In diesem Abschnitt rechnen wir nun diese Übergangswahrscheinlichkeiten ausführlich aus. Wie wir schon vom ersten Kapitel wissen, werden die strahlungslosen Übergänge von K verursacht. Deshalb gehen wir von (2.12) aus,

$$W^{K}_{nn'} = \sum_{mm'} \frac{2\pi}{\hbar} \left|\langle nm|K|n'm'\rangle\right|^{2} \delta(E^{n}_{m}-E^{n'}_{m'})\, f_{m'}(\beta) \quad ^{1)} \tag{7.1}$$

wobei wir den expliziten Ausdruck für $W^{K}_{nm,n'm'}$ aus (2.6) verwendet haben. $f_{m'}(\beta)$ wurde schon in (4.1) definiert.

Wir werden uns auf die lineare Elektron-Phonon-Kopplung beschränken und nehmen außerdem an, daß nur eine Störschwingung mit der Normalkoordinate q_{n} und der Frequenz ω^{n} angekoppelt ist.

Die dynamische Wellenfunktion des Störelektrons läßt sich folgendermaßen beschreiben

$$|n'\rangle = \psi_{n'}(\vec{r},q) = \psi^{\circ}_{n}(\vec{r}) + q_{n'} f_{n'}(\vec{r}) \tag{7.2}$$

wobei $\psi^{\circ}_{n'}(\vec{r})$ die statische Wellenfunktion und $f_{n'}(\vec{r})$ der lineare Entwicklungskoeffizient der Elektron-Phonon-Kopplung ist.

Wir werden für den Zielzustand $|n\rangle$ die statische Wellenfunktion $\psi^{\circ}_{n}(\vec{r})$ verwenden.

Das Matrixelement des Störoperators K lautet in der linearen Näherung folgendermaßen

$$\langle nm|K|n'm'\rangle = -\hbar^{2} \langle \psi_{n}|\frac{\partial}{\partial q_{n'}}\psi_{n'}\rangle \langle \varphi^{n}_{m}|\frac{\partial}{\partial q_{n'}}\varphi^{n'}_{m'}\rangle \tag{7.3}$$

Wenn wir (7.2) in (7.3) einsetzen, erhalten wir den Ausdruck:

$$\langle nm|K|n'm'\rangle = -\hbar^{2} \langle \psi^{\circ}_{n}|f_{n'}\rangle \langle \varphi^{n}_{m}|\frac{\partial}{\partial q_{n'}}\varphi^{n'}_{m'}\rangle \tag{7.4}$$

---

1) Im Anhang E haben wir den allgemeinen Fall behandelt, in dem wir (7.1) folgendes $W^{\pi}_{nn'} = \frac{2\pi}{\hbar} W^{\pi}(\beta)$ ausdrücken.

φ^{ν}_{m} sind die Eigenschwingungen des Gitters, die mit der vollen anharmonischen Gitter-Wechselwirkung "angezogen" sind (Stumpf (11) hat sie als dressed phonons eingeführt), wie wir schon im vierten Abschnitt erwähnt haben.

Wenn man das Gitterpotential $U_u(R)$ nach den dynamischen Gitterauslenkungen entwickelt, bekommt man in Normalkoordinatendarstellung

$$U_u(R) = u^{\nu}_{u} + \frac{1}{2}(\omega^{\nu})^2 q^2_{u} + \sum_{\nu=3}^{\infty} \frac{1}{\nu!} q^{\nu}_{u} \left(\frac{\partial^{\nu}}{\partial q^{\nu}} U\right) \tag{7.5}$$

Die Einzelheiten über die Entwicklung (7.5) und über die statische Elektronenergie u^{ν}_{u} sind in (9) zu finden.

Berücksichtigt man nur bis zum quadratischen Term in der Entwicklung (7.5), so hat man es nur mit der harmonischen Phonon-Gleichung

$$\frac{1}{2}\left[p^2 + (\omega^{\nu})^2 q^2_{u}\right] \Phi^{\nu}_{m} = \varepsilon^{\nu}_{m} \Phi^{\nu}_{m} \tag{7.6}$$

zu tun,

mit $$p := -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_u} \tag{7.7}$$

und $$\varepsilon^{\nu}_{m} = E^{\nu}_{m} - u^{\nu}_{u} \tag{7.8}$$

Sowohl die harmonischen als auch die anharmonischen Phononen bilden ein vollständiges System von Eigenvektoren; d.h.

$$\sum_{m} |\varphi^{\nu}_{m}\rangle\langle\varphi^{\nu}_{m}| = 1 = \sum_{m} |\Phi^{\nu}_{m}\rangle\langle\Phi^{\nu}_{m}| \tag{7.9}$$

so daß man in (7.1) zu einer harmonischen Resolventendarstellung übergehen kann (Heinzel (9)).

$$W^{\kappa}_{uu'} = 2\pi\hbar^3 |\langle\psi_u| f_{u'}\rangle|^2 \sum_{mm'} f_{m'}(\beta) \left\langle \frac{\partial \Phi^{\nu'}_{m'}}{\partial q_{u'}} \middle| \delta(D_u - E^{\nu'}_{m'}) \middle| \Phi^{\nu}_{m} \right\rangle \langle \Phi^{\nu}_{m} \left| \frac{\partial \Phi^{\nu'}_{m'}}{\partial q_{u'}} \right\rangle \tag{7.10}$$

wobei wir für $\langle um|K|u'm'\rangle$ den Ausdruck (7.4) verwendet haben.

Wir verwenden nun die Darstellung der Deltafunktion durch die avancierte und die retardierte Resolvente G^{+} und G^{-} (17),

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi i} \lim_{\eta \to 0} \left(\frac{1}{x - i\eta} - \frac{1}{x + i\eta} \right) = \frac{1}{2\pi i} \left[G^-(x) - G^+(x) \right] \qquad (7.11)$$

In der Diagonalapproximation der Resolvente bekommen wir:

$$W^{\kappa}_{nn'} = 2\pi \hbar^3 |\langle \Psi^0_n | f_{n'} \rangle|^2 Z^{-1} \sum e^{-\beta \varepsilon^{n'}_{m'}} |\langle \Phi^n_m | \frac{\partial}{\partial q_{n'}} \Phi^{n'}_{m'} \rangle|^2 \delta_{\gamma/2} (\varepsilon^n_m - \varepsilon^{n'}_{m'} + u^n_n - u^{n'}_{n'}) \qquad (7.12)$$

mit den thermisch gemittelten Linienbreiten γ (21), die bei den numerischen Auswertungen eine große Rolle spielen. Das werden wir im letzten Kapitel deutlich sehen.

Wir haben $f_{m'}(\beta) = Z^{-1} e^{-\beta \varepsilon^{n'}_{m'}}$ für die Phononen-Gleichgewichtsverteilung in (7.10) eingesetzt. Durch die Anharmonizität der Gitterschwingungen erhält man die aufgeweichte Deltafunktion

$$\delta_{\gamma/2}(x) = \frac{1}{2\pi} \frac{\gamma}{x^2 + (\gamma/2)^2} \qquad (7.13)$$

die die strenge Energieerhaltung beim Elektronenübergang aufhebt, Stumpf (1), (18), (19). in (7.12) bleiben immer noch die thermisch gewichteten Franck-Condon-Integrale

$$\sum_{mm'} e^{-\beta \varepsilon^{n'}_{m'}} \left| \langle \Phi^n_m | \frac{\partial}{\partial q_{n'}} \Phi^{n'}_{m'} \rangle \right|^2 \qquad (7.14)$$

ungerechnet.

Um (7.14) berechnen zu können, verwenden wir die von Heinzel (9), (10) entwickelte Technik der erzeugenden Funktionen (siehe Anhang E).

Nach (9), (10) läßt sich im Spezialfall linearer Elektron-Gitter-Kopplung das Matrixelement von K in (7.4) folgendermaßen darstellen

$$\langle nm | K | n'm' \rangle = -N \langle \varphi^n_m | e^{ip\delta} \varphi^{n'}_{m'} \rangle \Big|_{\delta = 0} \qquad (7.15)$$

mit dem Operator

$$N := -\hbar \langle \Psi^0_n | f_{n'} \rangle \frac{\partial}{\partial \delta} \qquad (7.16)$$

und P ist in (7.7) definiert worden.

Wenn man (7.15) in (7.12) einsetzt, erhält man den Ausdruck

$$W^{\kappa}_{nn'} = \frac{2\pi}{\hbar} N N^{*} \Gamma(\beta)\Big/_{\delta=\delta^{*}=0} \tag{7.18}$$

mit

$$\Gamma(\beta) := Z^{-1} \sum_{mm'} e^{-\beta\varepsilon^{m}_{m'}} \langle \Phi^{n}_{m} | e^{i\rho\delta} \Phi^{n'}_{m'} \rangle \langle \Phi^{n'}_{m'} | e^{-i\rho\delta^{*}} \Phi^{n}_{m} \rangle \delta_{\gamma/2}\left(\varepsilon^{n}_{m} - \varepsilon^{n'}_{m'} + u^{n}_{n} - u^{n'}_{n'}\right) \tag{7.19}$$

Dabei wurde der Parameter im komplex konjugierten Matrixelement zu (7.15) δ^{*} genannt; der Operator N^{*} in (7.18) entspricht dem Ausdruck

$$N^{*} := -\hbar \overline{\langle \Psi^{0}_{n} | f_{nn'} \rangle} \frac{\partial}{\partial \delta^{*}} \tag{7.20}$$

und analog alle weiteren gesternten Größen.

Falls die Phononenfrequenz ω als unabhängig vom Elektronenzustand $|n\rangle$ angenommen wird, bekommt man nach (9) für (7.19) das Ergebnis

$$\Gamma(\beta) = \sum_{\mu=-\infty}^{\infty} \sigma(\mu,\beta)\, \delta_{\gamma/2}\left(\mu\hbar\omega + u^{n}_{n} - u^{n'}_{n'}\right) \tag{7.21}$$

wobei $\sigma(\mu,\beta)$ folgendermaßen ausgedrückt ist:

$$\sigma(\mu,\beta) := \exp\left\{\frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}\left(d_1 d_2 + d_1^{*} d_2^{*}\right) + \tfrac{1}{2} d_3 + \tfrac{1}{2} d_3^{*}\right\} \sum_{m} \frac{a^{m+\mu}}{(m+\mu)!} \frac{b^{m}}{m!} \tag{7.22}$$

mit

$$d_1 := -\alpha - \sqrt{\tfrac{\hbar\omega}{2}}\,\delta \qquad d_2 := -d_1$$

$$d_3 := -\left(\sqrt{\tfrac{\hbar\omega}{2}}\,\delta + \alpha\right)^{2} \tag{7.23}$$

$$\alpha := \sqrt{\tfrac{i\omega}{\hbar}}\left(q_n - q_{n'}\right) \qquad ; \alpha^{2} := \text{Huang Rhys-Faktor}$$

$$a := \frac{d_2 d_2^{*}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} \qquad ; \quad b := \frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} d_1 d_1^{*}$$

Setzen wir (7.21) in (7.18) ein, so läßt sich $W^{\kappa}_{nn'}$ folgendermaßen ausdrücken

$$W^{\kappa}_{nn'} = 2\pi\hbar \left|\langle \psi^{\circ}_{n} | f_{n'} \rangle\right|^2 \sum_{\mu=-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial\delta}\frac{\partial}{\partial\delta^*} \sigma(\mu,\beta)\Big/_{\delta=\delta=0} \cdot \delta_{\kappa/2}\left(\mu\hbar\omega + u^{n}_{n} - u^{n'}_{n'}\right) \tag{7.24}$$

Schließlich haben wir die partiellen Ableitungen für $\sigma(\mu,\beta)$ im Anhang E ausgerechnet; infolgedessen können wir das Ergebnis von $\frac{\partial}{\partial\delta}\frac{\partial}{\partial\delta^*}\sigma(\mu,\beta)\Big/_{\delta=\delta^*=0}$ aus dem Anhang E, (E.83) entnehmen:

$$g(\mu,\beta) := \frac{\partial}{\partial\delta}\frac{\partial}{\partial\delta^*}\sigma(\mu,\beta) = \alpha^2\frac{\hbar\omega}{2}\Big\{\sigma^{\circ}(\mu,\beta)\left[8\bar{m}^2 + 4\bar{m}\left(2 - \frac{\mu}{\alpha^2}\right) + \left(1 - \frac{\mu}{\alpha^2}\right)^2\right]$$

$$- \sigma^{\circ}(\mu+1,\beta)\left[8\bar{m}^2 + 4\bar{m}\right]\Big\} \tag{7.25}$$

wobei $\bar{m}$ die mittlere Phononenbesetzungszahl im thermischen Gleichgewicht darstellt und durch diesen Ausdruck gegeben ist:

$$\bar{m} := S_{\rho_\varphi}\, \hat{m}\hat{\rho}_{\varphi} = z^{-1}\sum_{m} m\, e^{-\beta\hbar m\omega} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \tag{7.26}$$

$\sigma^{\circ}(\mu,\beta)$ ist in (4.5) definiert, d.h. daß in (7.22) $\delta = \delta^* = 0$ eingesetzt werden muß.

Setzen wir (7.26) in (7.25) ein, so können wir $g(\mu,\beta)$ folgendermaßen umformen

$$g(\mu,\beta) = \alpha^2\frac{\hbar\omega}{2}\left\{\sigma^{\circ}(\mu,\beta)\left[\left(\frac{\mu}{\alpha^2} - \coth\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)^2 + \frac{1}{\sinh^2\frac{\beta\hbar\omega}{2}}\right] - \sigma^{\circ}(\mu+1,\beta)\frac{1+e^{-\beta\hbar\omega}}{\sinh^2\frac{\beta\hbar\omega}{2}}\right\} \tag{7.28}$$

Wir bekommen das Endergebnis von $W^{\kappa}_{nn'}$, wenn wir (7.28) in (7.24) einsetzen:

$$W^{\kappa}_{nn'} = 2\pi\hbar \left|\langle \psi^{\circ}_{n} | f_{n'} \rangle\right|^2 \sum_{\mu=-\infty}^{\infty} g(\mu,\beta)\, \delta_{\kappa/2}\left(\mu\hbar\omega + u^{n}_{n} - u^{n'}_{n'}\right) \tag{7.29}$$

In der Gleichung (7.29) sind die allgemeinen strahlungslosen Übergangswahrscheinlichkeiten enthalten. Wir werden uns in den nächsten Abschnitten speziell mit jeder strahlungslosen Übergangswahrscheinlichkeit befassen.

8. Strahlungslose Übergangswahrscheinlichkeit von F^* ins F-Zentrum

Wir werden uns in diesem Abschnitt eingehend mit $W^k(F,F^*)$ befassen, da die Berechnungen der strahlungslosen Übergangswahrscheinlichkeit $W^k(F,F^*)$, die bis heute durchgeführt worden sind, ohne Berücksichtigung der Linienbreite ausgerechnet worden sind. D.h., in der Gleichung (7.29) wurde statt der aufgeweichten Deltafunktionen die einfache Deltafunktion verwendet; andere Autoren, Evans (20), haben die Gauß-Verteilung benutzt.

Das eigentliche Problem bei diesem Übergang ist die Tatsache, daß er zwischen zwei Zuständen des F-Elektrons stattfindet, die beide einen diskreten Energieeigenwert haben. Verwendet man bei der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit die scharfe Deltafunktion, d.h. fordert man die strenge Energieerhaltung beim Übergang, so ergibt sich der Wert unendlich oder null, je nachdem, ob die Energiedifferenz zwischen den diskreten Zuständen ein ganzzahliges Vielfaches der Phononenenergie $\hbar\omega$ ist oder nicht.

In der Literatur wird dieses unphysikalische Ergebnis durch "geeignete" Näherungen umgangen. Verwendet man jedoch das Stumpf'sche Konzept der "dressed phonon"-Zustände, so wird man nicht mit dieser Schwierigkeit konfrontiert, da die Energieerhaltung durch die Anharmonizität der Gitterschwingungen aufgeweicht wurde.

Bei der numerischen Berechnung der strahlungslosen Übergangswahrscheinlichkeit zwischen diskreten Zuständen ist jedoch die exakte Form der Linienbreite und ihre Abhängigkeit vom Zustand der an das F-Zentrum angekoppelten Störschwingung zu berücksichtigen.

Die Linienbreite für den Grundzustand des F-Zentrums wurde von Fraser (21) berechnet. Sie ist gegeben durch

$$\gamma_{m'} = (m'+1)\gamma_1 + m'\gamma_2 \qquad (8.1)$$

wobei m' die Quantenzahl der angekoppelten Gitterschwingung im Grundzustand des F-Zentrums ist. Die numerischen Werte für die temperaturabhängigen Konstanten γ_1 und γ_2 findet man in (21).

Bei den bisherigen Rechnungen haben wir die Abhängigkeit nicht berücksichtigt, da wir nur Übergänge zwischen Zuständen, bei denen mindestens einer einen kontinuierlichen Energieeigenwert hat, betrachtet haben. Bei der Integration über die kontinuierlichen

Energiewerte fällt die aufgeweichte Deltafunktion heraus und damit auch die Linienbreite. Die exakte Form der Linienbreite ist deshalb unwesentlich. Dies gilt für alle strahlenden Übergänge und für strahlungslose Übergänge zwischen dem F-Zentrum und dem Kontinuum der Leitungsbandzustände, die im nächsten Abschnitt behandelt werden.

Bei der Berechnung der Franck-Condon Integrale haben wir die Differenz der Quantenzahlen für die Gitterschwingung im End- und Anfangszustand des Überganges definiert. Sie war gegeben durch

$$\mu = m' - m \tag{8.2}$$

Damit können wir die Quantenzahl m', die in (8.1) auftritt, durch μ und m ausdrücken

$$m' = \mu + m \tag{8.3}$$

Setzt man diesen Zusammenhang in (8.1) ein und das Ergebnis wiederum in (7.19), so kann man die Rechnungen, die von (7.19) zu (7.29) führten, wiederholen. Dabei ist es zweckmäßig, die verallgemeinerte $\hat{\sigma}^0$ -Funktion analog zu (4.5) zu definieren

$$\hat{\sigma}^0(\mu,\beta) := \exp\left\{-\alpha^2 \frac{1+e^{-\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}\right\} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{a^{m+\mu}}{(m+\mu)!} \frac{b^m}{m!} \frac{\frac{1}{2}\left[(\mu+m+1)\gamma_1+(\mu+m)\gamma_2\right]}{(\mu\hbar\omega+\Delta U)^2+\frac{1}{4}\left[(\mu+m+1)\gamma_1+(\mu+m)\gamma_2\right]^2} \tag{8.4}$$

mit $U_n^n = U_F \quad ; \quad U_{n'}^{n'} = U_{F^*}$

und $\Delta U = U_F - U_{F^*}$.

Der Unterschied besteht darin, daß die aufgeweichte Deltafunktion, die durch die Beziehung (8.3) von der Schwingungsquantenzahl des Ausgangszustandes abhängt, bereits in der Funktion $\hat{\sigma}^0(\mu,\beta)$ enthalten ist.

Führt man die Rechnung durch, so erhält man für die strahlungslose Übergangswahrscheinlichkeit zwischen dem angeregten Zustand des F-Zentrums und dem Grundzustand

$$W^k(F,F^*) = 2\pi \left|\langle \psi_F^0 | f_{F^*} \rangle\right|^2 \sum_{\mu=-\infty}^{\infty} \hat{g}(\mu,\beta) \tag{8.5}$$

Die für die strahlungslosen Übergänge wesentliche Funktion $\hat{g}(\mu,\beta)$ ist gegeben durch

$$\hat{g}(\mu,\beta) := \alpha^2 \frac{\hbar\omega}{2}\left\{\hat{\sigma}^0(\mu,\beta)\left[8\bar{m}^2+4\bar{m}\left(2-\frac{\mu}{\alpha^2}\right)+\left(1-\frac{\mu}{\alpha^2}\right)^2\right]\right.$$
$$\left.-\hat{\sigma}^0(\mu+1,\beta)\left[8\bar{m}^2+4\bar{m}\right]\right\} \qquad (8.6)$$

in völliger Analogie zu (7.25).

Die analytischen Rechnungen des elektronischen Matrixelementes $|\langle\psi_F^0|f_{F^*}\rangle|^2$ haben wir im Anhang B ausgerechnet. Wir entnehmen das Ergebnis aus (B.7), das folgendermaßen aussieht:

$$\left|\langle\psi_F^0|f_{F^*}\rangle\right|^2 = 20{,}57\,\frac{\lambda^2\alpha_i^2\alpha\gamma^3 C^{*2}}{(1+\lambda^2)(\alpha+\gamma)^2}\left\{1+\frac{3(\alpha-\delta)}{(\alpha+\gamma)}-\frac{12\alpha\delta}{(\alpha+\gamma)^2}-\frac{8\alpha^2}{(\alpha+\gamma)^2}+\frac{40\alpha^2\delta}{(\alpha+\gamma)^3}\right\}^2 \qquad (8.7)$$

Wenn wir (8.7) in (8.5) einsetzen, erhalten wir schließlich das Endergebnis für die strahlungslose Übergangswahrscheinlichkeit $W^*(F,F^*)$:

$$W^*(F,F^*) = 41{,}14\,\frac{\hbar\lambda^2\alpha_i^2\alpha\gamma^3 C^{*2}}{(1+\lambda^2)(\alpha+\gamma)^2}\left\{1+\frac{3(\alpha-\delta)}{(\alpha+\gamma)}-\frac{12\alpha\delta}{(\alpha+\gamma)^2}-\frac{8\alpha^2}{(\alpha+\gamma)^2}+\frac{40\alpha^2\delta}{(\alpha+\gamma)^3}\right\}^2\sum_{\mu=-\infty}^{\infty}\hat{g}(\mu,\beta) \qquad (8.8)$$

Selbstverständlich liegt für (8.7) ein Fortranprogramm vor, das wir im Anhang F eingeführt haben.

Hier muß noch bemerkt werden, daß der strahlungslose Übergang $F \longrightarrow F^*$ wegen der großen Energiedifferenz zwischen Grund- und Anregungszustand erst oberhalb der Zimmertemperatur stattfindet. Deshalb spielt $W^*(F^*,F)$ für unsere Zwecke überhaupt keine Rolle.

9. Strahlungslose Übergangswahrscheinlichkeiten $W^K(F^*,C)$ und $W^K(F',C)$

Der Übergang $C \rightarrow F^*$ stellt den strahlungslosen Voreinfang eines Leitungsbandelektrons im angeregten Zustand durch eine unbesetzte Lücke dar.

Der Übergang $C \rightarrow F'$ stellt den strahlungslosen Einfang eines Leitungsbandelektrons durch ein F-Zentrum dar, unter der Bildung eines F'-Zentrums.

Setzen wir voraus, daß die Linienbreite γ in (7.29) für diesen Übergang sehr klein ist, was durch die Rechnung von Fraser(21) bestätigt wurde, so kann man die gemittelten Übergangswahrscheinlichkeiten verwenden, die von Schöll (4) ausgerechnet worden sind.

Wir werden das Resultat aus (4) entnehmen, das folgendermaßen aussieht:

$$W^K(F^*,C) = 4\sqrt{\pi}\, V \hbar \beta^{3/2} \left|\left\langle \psi_c \left| \frac{\partial}{\partial q} \psi_{F^*} \right\rangle\right|^2 \sum_{\mu \geq \mu_0} (U_{F^*} + \mu\hbar\omega)^{1/2} e^{-\beta(U_{F^*}+\mu\hbar\omega)}\, g(\mu,\beta) \qquad (9.1)$$

(9.1) sieht anders aus als der Ausdruck in (4). Aus sehr praktischen Gründen haben wir (9.1) so ausgedrückt; und zwar, weil wir die analytische Berechnung des elektronischen Matrixelements $\left\langle \psi_c \left| \frac{\partial}{\partial q} \psi_{F^*} \right\rangle\right.$ ausführlich behandelt haben. Das Resultat befindet sich im Anhang C.

Bevor wir die weiteren Rechnungen durchführen, schreiben wir die Definitionen, die in (9.1) verwendet worden sind, auf:

$$U_\mu^\mu := U_{F^*} \; ; \; U_{\mu'}^{\mu'} = \frac{\hbar^2 k^2}{2 m_{eff}} =: E \qquad (9.2)$$

m_{eff} ist die effektive Masse des Elektrons im Leitungsband.

$\psi_c = V^{-\frac{1}{2}}$ ist die Wellenfunktion des (9.3)

Leitungsbandelektrons; $g(\mu,\beta)$ ist mit (7.28) ausgedrückt und ψ_{F^*} ist mit (5.12) definiert worden.

μ_0 stellt die kleinste ganze Zahl vor, so daß folgendes

$$U_{F^*} + \mu_0 \hbar\omega \geq 0$$

gilt.

Nun setzen wir das elektronische Matrixelement aus (C.7) in (9.1) ein:

$$W^{K}(F^{*},C)=\frac{4\sqrt{\pi}\,\hbar\,\beta^{3/2}16\pi\gamma^{5}}{[\gamma^{2}-3\delta(\gamma-\delta)](1+\lambda^{2})}\left\{\left[\frac{\lambda_{i}}{1+\lambda^{2}}+\frac{3\gamma_{i}\lambda\delta(2\delta-\gamma)}{2\delta[\gamma^{2}-3\delta(\gamma-\delta)]}\right]\left(\frac{2}{\gamma^{3}}-\frac{3\delta}{\gamma^{4}}\right)-3\gamma_{i}\lambda\left(\frac{1}{\gamma^{4}}-\frac{5\delta}{\gamma^{5}}\right)\right.$$

$$\left.+\left(\alpha_{i}\frac{\partial\delta}{\partial\alpha}+\gamma_{i}\frac{\partial\delta}{\partial\gamma}\right)\frac{3\lambda(\gamma-2\delta)}{2[\gamma^{2}-3\delta(\gamma-\delta)]}\left(\frac{2}{\gamma^{3}}-\frac{6\delta}{\gamma^{4}}\right)-\frac{6\lambda}{\gamma^{4}}\left(\alpha_{i}\frac{\partial\delta}{\partial\alpha}+2\gamma_{i}\frac{\partial\delta}{\partial\gamma}\right)\right\}^{2}\cdot$$

$$\cdot\sum_{\mu\geq\mu_{0}}\left(U_{F^{*}}+\mu\hbar\omega\right)^{\frac{1}{2}}e^{-\beta(U_{F^{*}}+\mu\hbar\omega)}\,g(\mu,\beta) \qquad (9.4)$$

Wir führen hier folgende Definition ein:

$$I_{F^{*}}:=\frac{16\pi\hbar^{2}\gamma^{5}}{[\gamma^{2}-3\delta(\gamma-\delta)]}\left\{\left[\frac{\lambda_{i}}{1+\lambda^{2}}+\frac{3\gamma_{i}\lambda\delta(2\delta-\gamma)}{2\delta[\gamma^{2}-3\delta(\gamma-\delta)]}\right]\left(\frac{2}{\gamma^{3}}-\frac{3\delta}{\gamma^{4}}\right)-2\gamma_{i}\lambda\left(\frac{1}{\gamma^{4}}-\frac{5\delta}{\gamma^{5}}\right)\right.$$

$$\left.+\left(\alpha_{i}\frac{\partial\delta}{\partial\alpha}+\gamma_{i}\frac{\partial\delta}{\partial\gamma}\right)\frac{3\lambda(\gamma-2\delta)}{2[\gamma^{2}-3\delta(\gamma-\delta)]}\left(\frac{2}{\gamma^{3}}-\frac{6\delta}{\gamma^{4}}\right)-\frac{6\lambda}{\gamma^{4}}\left(\alpha_{i}\frac{\partial\delta}{\partial\alpha}+2\gamma_{i}\frac{\partial\delta}{\partial\gamma}\right)\right\}^{2} \qquad (9.5)$$

Die Dimension von $I_{F^{*}}$ ist in $eV\,cm^{3}$ angegeben.

Setzt man nun (9.5) in (9.4) ein, so erhält man das Endergebnis

$$W^{K}(F^{*},C)=\frac{4\pi\beta^{3/2}}{\hbar}I_{F^{*}}\sum_{\mu\geq\mu_{0}}\left(U_{F^{*}}+\mu\hbar\omega\right)^{\frac{1}{2}}e^{-\beta(U_{F^{*}}+\mu\hbar\omega)}\,g(\mu,\beta) \qquad (9.6)$$

wobei β in (9.6) für die Abkürzung $\frac{1}{kT}$ verwendet worden ist.

Der Ausdruck (9.6) gibt uns den strahlungslosen Einfang $C\rightarrow F^{*}$ an. Für (9.6) haben wir bereits ein Fortranprogramm verwendet, das im Anhang F zu finden ist.

$W^{K}(F^{*},C)$ wird in der Literatur als Rekombinationskoeffizient des α-Zentrums bezeichnet; die Dimension von $W^{K}(F^{*},C)$ ist in cm^{3}/sec angegeben.

Die Berechnung von $W^{K}(F',C)$ kann ohne besondere Schwierigkeit nach dem gleichen Verfahren durchgeführt werden, das bei der Berechnung von $W^{K}(F^{*},C)$ verwendet wurde; vor allem, weil der Phononenanteil sich in seiner algebraischen Struktur nicht verändert. Der Unter-

schied liegt im elektronischen Matrixelement, für das wir bereits im Anhang D die gesamten analytischen Rechnungen eingeführt haben.

Wir haben also für $W^K(F',C)$ den Ausdruck

$$W^K(F';C) = \frac{4\pi}{\hbar}\beta^{3/2} I_{F'} \sum_{\mu \geq \mu_0} (u_{F'} + \mu\hbar\omega)\, e^{-\beta(u_{F'}+\mu\hbar\omega)}\, g(\mu,\beta) \qquad (9.7)$$

bekommen, mit

$$I_{F'} = \frac{337{,}64\, \varepsilon_i^2 \alpha^3 \hbar^2}{(\alpha+\varepsilon)^6}\left[\frac{3(\alpha+4\varepsilon)}{\varepsilon(\alpha+\varepsilon)} - \frac{15}{\varepsilon} - \frac{16\varepsilon}{(\alpha+\varepsilon)^2} - \frac{80\alpha\varepsilon}{(\alpha+\varepsilon)^3}\right]^2 \qquad (9.8)$$

Man sieht, daß in (9.6) u_{F^*} durch $u_{F'}$ ersetzt worden ist. Wir haben natürlich (9.8) aus (D.12) entnommen.

Die Dimension für $I_{F'}$ ist auch in ev cm^3 angegeben. $W^K(F',C)$ wird auch als Rekombinationskoeffizient des F-Zentrums bezeichnet. $W^K(F',C)$ hat auch dieselbe Dimension wie $W^K(F^*,C)$, d.h. cm^3/sec.

Es muß noch folgendes bemerkt werden, daß sowohl $W^K(F^*,C)$ als auch $W^K(F',C)$ oft durch den phänomenologischen Einfangsquerschnitt des α-Zentrums σ_α bzw. den des F-Zentrums σ_F und die mittlere thermische Geschwindigkeit der Leitungsbandelektronen $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ ausgedrückt werden.

$$W^K(F^*;C) =: \sigma_\alpha \bar{v} \qquad (9.9)$$

$$W^K(F';C) =: \sigma_F \bar{v} \qquad (9.10)$$

10. Strahlungslose Übergangswahrscheinlichkeiten von $W^{K}(C,F^{*})$ und $W^{K}(C,F')$

$W^{K}(C,F^{*})$ und $W^{K}(C,F')$ stellen die Ionisationsvorgänge, d.h. die thermische Ionisation dar, bei der ein Elektron vom angeregten F^{*}-Zentrumszustand bzw. vom F'-Zentrumszustand ins Leitungsband geht. Die analytischen Berechnungen von $W^{K}(C,F^{*})$ und $W^{K}(C,F')$ sind bei Schöll (4) ausführlich ausgerechnet worden.

Hier muß allerdings noch bemerkt werden, daß in (4) die Berechnung der elektronischen Matrixelemente nicht durchgeführt wurde. Wir haben im Anhang C für $W^{K}(C,F^{*})$ und im Anhang D entsprechend für $W^{K}(C,F')$ die elektronischen Matrixelemente ausführlich berechnet.

Nun entnehmen wir aus Schöll (4) den Ausdruck für $W^{K}(C,F^{*})$

$$W^{K}(C,F^{*}) = \frac{(2m_{eff})^{3/2}}{\pi\hbar^{4}} I_{F^{*}} \sum_{\mu \geq \mu_{0}} (U_{F^{*}} + \mu\hbar\omega)^{\frac{1}{2}} g(\mu,\beta) \qquad (10.1)$$

μ_{0} ist hier die kleinste ganze Zahl, so daß

$$U_{F^{*}} + \mu_{0}\hbar\omega \geq 0 \qquad \text{gilt.}$$

In (10.1) wurden noch die folgenden Definitionen verwendet:

$$|n'\rangle = \psi_{F^{*}} \quad ; \quad |n\rangle = \psi_{c}$$

$$U''_{n'} = U_{F^{*}} \quad ; \quad U''_{n} = \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m_{eff}}$$

ψ_{c} ist in (9.3) angegeben und $\psi_{F^{*}}$ in (5.12).

Wir haben außerdem die Hermitizität des Operators K^{t} beachtet und können daher das elektronische Matrixelement aus Anhang C entnehmen, das wir auch schon in (9.6) verwendet haben. Wir haben also für $I_{F^{*}}$ das Resultat:

$$I_{F^{*}} = \frac{16\pi\gamma^{5}\hbar^{2}}{[\gamma^{2}-3\delta(\gamma-\delta)](1+\lambda^{2})}\left\{\left[\frac{\lambda_{i}}{1+\lambda^{2}} + \frac{3\gamma_{i}\lambda\delta(2\delta-\gamma)}{2\delta[\gamma^{2}-3\delta(\gamma-\delta)]}\right]\left(\frac{2}{\gamma^{3}} - \frac{3\delta}{\gamma^{4}}\right) - 3\gamma_{i}\lambda\left(\frac{1}{\gamma^{4}} - \frac{5\delta}{\gamma^{5}}\right)\right.$$

$$\left. + \left(\alpha_{i}\frac{\partial\delta}{\partial\alpha} + \gamma_{i}\frac{\partial\delta}{\partial\gamma}\right)\frac{3\lambda(\gamma-2\delta)}{2[\gamma^{2}-3\delta(\gamma-\delta)]}\left(\frac{2}{\gamma^{3}} - \frac{6\delta}{\gamma^{4}}\right) - \frac{6\lambda}{\gamma^{4}}\left(\alpha_{i}\frac{\partial\delta}{\partial\alpha} + 2\gamma_{i}\frac{\partial\delta}{\partial\gamma}\right)\right\}^{2} \qquad (10.2)$$

Mit (10.2) und (10.1) haben wir die strahlungslose Übergangswahrscheinlichkeit $W^K(C,F^*)$. Wir haben auch für $W^K(C,F^*)$ ein Fortranprogramm eingeführt, damit wir numerische Ergebnisse zur Verfügung haben.

Die letzte Übergangswahrscheinlichkeit, mit der wir noch zu tun haben, ist $W^K(C,F')$. Wir werden auch hierfür das analytische Resultat von Schöll (4) nehmen, wobei auch bemerkt wird, daß das elektronische Matrixelement im Anhang D ausgerechnet worden ist.

Wir haben also für $W^K(C,F')$ den Ausdruck:

$$W^K(C,F') = \frac{(2m_{eff})^{3/2}}{\pi\hbar^4} I_{F'} \sum_{\mu \geq \mu_0} (U_{F'} + \mu\hbar\omega)^{\frac{1}{2}} g(-\mu,\beta) \qquad (10.3)$$

μ_0 ist auch die kleinste ganze Zahl, so daß

$$U_{F'} + \mu_0\hbar\omega \geq 0 \qquad \text{gilt.}$$

Wie man aus (10.3) sieht, wurde in (10.1) U_{F^*} und I_{F^*} durch $U_{F'}$ und $I_{F'}$ ersetzt, mit

$$I_{F'} = \frac{33764\,\varepsilon^2\alpha^3\hbar^2}{(\alpha+\varepsilon)^6}\left[\frac{3(\alpha+4\varepsilon)}{\varepsilon(\alpha+\varepsilon)} - \frac{15}{\varepsilon} - \frac{16\varepsilon}{(\alpha+\varepsilon)^2} - \frac{80\alpha\varepsilon}{(\alpha+\varepsilon)^3}\right]^2 \qquad (10.4)$$

In (10.1) und (10.3) taucht $-\mu$ statt μ im Argument von $g(\mu,\beta)$ auf. Diese Bemerkung ist sehr wichtig für unsere numerischen Rechnungen. Außerdem ist es sehr wichtig festzustellen, daß sowohl U_{F^*} als auch $U_{F'}$ negative Werte haben. Der Grund dafür ist, daß die F^*- und F'-Zustände Bindungszustände sind.

Sowohl $W^K(C,F^*)$ als auch $W^K(C,F')$ haben dieselbe Dimension, und zwar 1/sec.

Nun haben wir alle Übergangswahrscheinlichkeiten, die man in den reaktionskinetischen Gleichungen (3.1) braucht, analytisch ausgerechnet. Im nächsten Kapitel werden wir die numerischen Ergebnisse darstellen.

Kapitel III: Numerische Auswertungen

11. Numerische Berechnungen von $W^s(F^*,F)$ und $W(F,F^*)$

Nachdem wir im Kapitel II die analytischen Berechnungen der Übergangswahrscheinlichkeiten durchgeführt haben, kommen wir zu den numerischen Auswertungen, vorerst für die strahlenden Übergangswahrscheinlichkeiten (Absorption und Emission), und anschließend für die strahlungslosen Übergangswahrscheinlichkeiten.

a) Die Absorption $W^s(F^*,F)$ ist im Abschnitt 5 behandelt worden. Als Endergebnis haben wir die Gleichung (5.19) erhalten, d.h.

$$W^s(F^*,F) = J_o C_F \tag{11.1}$$

dabei ist J_o der Anfangswert der Photonenstromdichte.

C_F ist in (5.18) gegeben; wir schreiben noch einmal die Gleichung auf:

$$C_F = 4,473\left(1+\frac{n^{*2}-1}{3}\right)^2 \frac{\alpha^3\beta^5(6\alpha+\beta)^2}{n^*(\alpha+\beta)^{12}} \sum_{\mu} \sigma^o(\mu,\tfrac{1}{kT})(\mu\hbar\omega+\Delta U)\frac{\Gamma/2}{(\mu\hbar\omega+\Delta U-\hbar\Omega_o)^2+(\Gamma/2)^2} \tag{11.2}$$

wobei für die Absorption der Parameter $\lambda = 0$ eingesetzt wurde, da es keine Mischung zwischen den Funktionen ψ_{2s} und ψ_{2p} gibt.

Die numerischen Werte der statischen Variationsparameter α und β wurden von Renn (22) berechnet; sie sind in $\mathring{A}^{-1}$ angegeben. C_F hat die Dimension cm^2, daher sein Name Absorptionsquerschnitt.

Als wir die numerischen Rechnungen von C_F durchführten, haben wir tatsächlich beobachten können, daß die Absorptionsbande nicht nur von T, sondern auch von Γ abhängt. Im Programm für C_F haben wir für Γ Werte von 0.2 eV, 0.02 eV, 0.028 eV und 0.002 eV im Temperaturbereich von 10°k bis 300°k verwendet. Es wurde beobachtet, daß die Halbwertsbreite der Absorptionsbande wächst, je größer Γ wird, und umgekehrt, je kleiner Γ wird, desto schmaler werden die Absorptionsbande.

Daher haben wir bei unseren Ergebnissen für die Absorption für Γ Werte gewählt, die den experimentellen Werten entsprechen. So haben z.B. Gebhardt und Kühnert (23) in ihren experimentellen Messungen Werte von $\Delta\mathcal{E} = 2 \cdot 10^{-2}$ eV verwendet; dabei entspricht $\Delta\mathcal{E}$ unserem Γ.

Wir haben also den Wert Γ = 0,028 eV gewählt, und damit haben wir C_F ausgerechnet.

Mit C_F und der Konzentration der F-Zentren können wir den Wert der Absorptionskonstante K_F numerisch bestimmen; dabei verwenden wir (5.20)

$$K_F = C_F \frac{\bar{K}}{V} \qquad (11.3)$$

Wir haben außerdem die experimentellen Werte für Δu und ω, die wir in C_F brauchten, aus der Arbeit von Gebhardt und Kühnert (24) genommen. Für den Brechungsindex haben wir den Wert n = 1,54 für NaCl verwendet. Nun vergleichen wir unsere numerischen Werte für die Absorptionskonstante mit dem Experiment. So haben z.B. Bosi, Fantola Lazzarini und Lazzarini (25) mit einer Konzentrationsdichte der F-Zentren $\frac{\bar{K}}{V} = (1{,}12 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-17}$ cm^{-3} für NaCl den Wert für die Absorptionskonstante $K_F = 24{,}93 \pm 0{,}57$ cm^{-1} bei 78°K, und für KCl haben Bosi und Mitarbeiter auch bei 78°K und mit der Konzentrationsdichte der F-Zentren von $(2{,}02 \pm 0{,}04) \cdot 10^{17}$ cm^{-3} den Wert $K_F = 65{,}9 \pm 1{,}6$ cm^{-1}, und für KBr mit einer Konzentrationsdichte von $\frac{\bar{K}}{V} = 0{,}893 \pm 0{,}028$ den Wert von $K_F = 32{,}24 \pm 0{,}58$ cm^{-1} bekommen.

Wir haben für die entsprechenden Kristalle NaCl, KCl und KBr mit unserem ausgerechneten Absorptionsquerschnitt C_F und den entsprechenden Konzentrationen die folgenden Werte für die Absorptionskonstante erhalten:

$K_F = 25{,}34$ cm^{-1} für NaCl bei 80°K

$K_F = 66{,}09$ cm^{-1} für KCl bei 80°K und

$K_F = 26{,}65$ cm^{-1} für KBr bei 80°K .

Wir fassen diese Werte in der Tabelle 1 zusammen.

Wir haben auch die Absorptionskonstante für KCl mit der Konzentration $\frac{\bar{K}}{V} = 1{,}9 \cdot 10^{17}$ cm^{-3}, die Pick (26) für mehrere Temperaturen verwendet hat, ausgerechnet. Die entsprechenden Werte für verschiedene Temperaturen sind in der Tabelle 2 angegeben.

Aus der Tabelle 2 läßt sich deutlich erkennen, daß die Absorptionskonstante K_F auch von der Spektralbreite Γ des eingestrahlten Lichtes abhängt, deher die Diskrepanz zwischen den Werten von Pick (26) und unseren numerischen Werten, die wir mit Γ = 0,028 eV und Γ =0,02 eV ausgerechnet haben. Leider ist in der Arbeit von Pick die Spektralbreite des eingestrahlten Lichtes nicht angegeben, sonst könnte man denselben Wert für Γ verwenden, und so hätte man die Möglichkeit, den Vergleich genau durchzuführen. Diese Eigenschaft, die wir theoretische gerechnet haben, könnte die Diskrepanz bei der Bestimmung der Oszillatorstärke, die sowohl experimentell als auch theoretisch gerechnet worden sind (Bosi (27)), teilweise überwinden. Arbeiten in dieser Richtung wurden bereits angefangen.

Es wurde außerdem in den numerischen Rechnungen beobachtet, daß für sehr kleine Werte von Γ , z.B. Γ = 0,002 eV die Feinstruktur anfängt zu erscheinen. Wir haben also die Möglichkeit, mit der Gleichung (11.2) die Feinstrukturphänomene an flachen Störstellen zu erkennen und zu analysieren, z.B.

a) die Feinstruktur der Absorptionslinie in Infrarot,
b) die Null-Phononenlinie im vibronischen Spektrum.

So verwendet Rebane (28) für seine experimentellen Messungen eine Spektralbreite von 0,0012 eV (10 cm^{-1}) .

Die Spektralbreite spielt infolgedessen eine große Rolle, je nachdem, welche Phänomene man analysieren will. So haben z.B. Hayashi und Ohata (29) eine Spektralbreite von 0,02 eV verwendet, um die Emissionskante des Exzitons in KI und RbI beobachten zu können.

b) Wir analysieren nun die Ergebnisse der strahlenden Übergangswahrscheinlichkeit $W^S(F,F^*)$, die der Emission entspricht.

Die Emissionswahrscheinlichkeit $W^S(F,F^*)$ wurde im Abschnitt 6 behandelt. Als Endergebnis haben wir den Ausdruck (6.9) bekommen, d.h.

$$W^S(F,F^*) = \frac{4096\,n^*\alpha_F}{21c^2\hbar^3}\left(1+\frac{n^{*2}-1}{3}\right)^2 \frac{\alpha^3\beta^5(6\alpha+\beta)^2}{(1+\lambda^2)(\alpha+\beta)^{12}} \sum_{\mu\geq\mu_0} (\Delta U+\mu\hbar\omega)^2\,\sigma(F,\mu,\beta) \qquad (11.4)$$

Bei dem Ausgangszustand für die Emission findet eine Mischung zwischen den Elektronenwellenfunktionen Ψ_{2s} und Ψ_{2p} statt; aus diesem Grund haben wir für den Mischungsparameter λ den Wert $\lambda = 0{,}49$ in der Gleichung (11.4) eingesetzt (Renn (22)). Wir haben für NaCl die statischen Variationsparameter α und β wie bei der Absorption, von Renn übernommen. $\Delta U = 1{,}869$ eV, $\hbar\omega = 0{,}021$ eV und $n^* = 1{,}54$ sind die Werte, die Gebhardt und Kühnert (23) ausgerechnet haben.

Die numerischen Ergebnisse, die wir mit der Gleichung (14.4) erhalten haben, sind in der Tabelle 3, vierte Spalte, zu finden. Wie man deutlich sieht, ist die Temperaturabhängigkeit der strahlenden Übergangswahrscheinlichkeit für NaCl ziemlich schwach, Honda et al. (30). So haben z. B. Honda et al. (30) für $W^S(F,F^*)$ den Wert $0{,}3\cdot10^6$ sec^{-1} bei 0°K erhalten; wir haben bei 10°K für $W^S(F,F^*) = 1{,}124\cdot10^6$ sec^{-1} bekommen, d.h., unser numerisches Ergebnis ist um den Faktor 3,75 größer als das von Honda et al.(30). Allerdings nähert sich unser Ergebnis dem Wert 10^6 sec^{-1} von Swank und Brown (31).

12. Numerische Berechnungen von $W^K(F,F^*)$, $W^K(C,F^*)$, $W^K(F^*,C)$, $W^K(C,F')$ und $W^K(F',C)$

Die oben genannten numerischen Ergebnisse haben wir für verschiedene Temperaturen ausgerechnet, und sie sind in der Tabelle 3 zu finden.

Wir wollen in diesem Abschnitt besonders auf die strahlungslose Übergangswahrscheinlichkeit $W^K(F,F^*)$ eingehen. Nachdem wir das analytische Ergebnis (8.8) im Abschnitt 8 erhalten haben, haben wir die numerische Berechnung mit dem Fortranprogramm, das im Anhang F angegeben ist, durchgeführt. Wir haben in die Gl. (8.8) für NaCl und ihre entsprechenden Parameter folgende Werte eingesetzt:

$$\lambda = 0{,}49 \;, \quad \alpha = 1{,}12 \;, \quad \gamma = 0{,}58 \;,$$
$$\delta = 0{,}464 \quad \text{und} \quad \alpha_1 = -0{,}0324 \;.$$

Alle diese Parameter sind von Renn (22) gerechnet worden. Für $\Delta u = 1{,}869$ eV, $\hbar\omega = 0{,}021$ eV und für den Huang-Rhys-Faktor haben wir den Wert 42,74 verwendet.

Für die Linienbreiten γ_1 und γ_2, die in dem Ausdruck (8.4) vorkommen, haben wir die Werte von Fraser (21) übernommen. Fraser hat für γ_1 und γ_2 im Abstand von 50°K bis 300°K die entsprechenden Werte gerechnet.

Die numerischen Ergebnisse von $W^K(F,F^*)$ sind in der Tabelle 3 in der entsprechenden Spalte zu finden; wie man deutlich sehen kann, hängt die strahlungslose Übergangswahrscheinlichkeit $W^K(F,F^*)$ von der Temperatur ab, und sie geht nicht gegen Null für tiefe Temperaturen, sondern $W^K(F,F^*)$ erreicht den Wert $5{,}98 \cdot 10^5$ sec^{-1}, wenn man die Kurve in der Abbildung 4 gegen 0°K extrapoliert. Honda et al. (30) haben den Wert $6{,}3 \cdot 10^5$ sec^{-1} bekommen. Unsere Ergebnisse stimmen mit den Ergebnissen von Honda et al. (30) bei tiefen Temperaturen gut überein.

In der Abbildung 4 haben wir die Summer der strahlungslosen Übergangswahrscheinlichkeiten $W^K(F,F^*)$ und der thermischen Ionisation $W^K(C,F^*)$ dargestellt. Bei tiefen Temperaturen, d.h. unterhalb 100°K kann die thermische Ionisation vernachlässigt werden, da sie bei 0°K gegen Null geht. Aus diesem Grund gibt uns die Extrapolation der Kurve in Abb. 4 bei 0°K nur den Wert von $W^K(F,F^*)$ an.

Bei höheren Temperaturen wachsen unsere Ergebnisse langsamer an als die von Honda et al. (30); der Grund dafür kann sein, daß wir für den Huang-Rhys-Faktor denselben Wert verwendet haben, was im Grunde genommen nicht richtig ist. Da der Huang-Rhys-Faktor auch mit der Temperatur wächst, wie Mulazzi und Terzi (32) in ihrer Arbeit sowohl experimentell als auch theoretisch nachgewiesen haben. Ein anderer Grund, welchen wir bei höheren Temperaturen berücksichtigen müssen, ist das Franck-Condon-Prinzip, welches bei höheren Temperaturen seine Gültigkeit verliert oder nur näherungsweise gilt. Der Hauptgrund für die Diskrepanz ist jedoch, daß wir sämtliche temperaturabhängigen Terme bei der Entwicklung nach Normalkoordinaten nur in niedrigster Näherung berücksichtigt haben. Bei hohen Temperaturen ist dies nicht mehr gerechtfertigt.

13. Die Lebensdauer und die Quantenausbeute des F^*-Zentrums

In diesem Abschnitt diskutieren wir die Lebensdauer und die Quantenausbeute des F^*-Zentrums für NaCl.

Für die Lebensdauer τ des Anregungszustandes können mehrere Prozesse verantwortlich sein, was auch schon in den vorhergehenden Abschnitten behandelt wurde. So können wir für τ von dem Ausdruck

$$\frac{1}{\tau} = W^S(F,F^*) + W^K(C,F^*) + W^K(F,F^*) \qquad (13.1)$$

ausgehen. Dieser Ausdruck entspricht der Gleichung, die Honda et al. (30) in ihrere Arbeit verwendet haben:

$$\frac{1}{\tau} = P_r + P_i + P_q \qquad (13.2)$$

wobei $W^S(F,F^*)$ die Übergangswahrscheinlichkeit für den strahlenden Rückprozeß darstellt, den wir im Abschnitt 6 behandelt haben. $W^S(F,F^*)$ entspricht P_r in der Gl. (13.2).

$W^K(C,F^*)$ stellt die Wahrscheinlichkeit für die thermische Ionisation aus dem relaxierten Anregungszustand dar; $W^K(C,F^*)$ entspricht P_i in der Gl. (13.2). Die thermische Ionisation wurde im Abschnitt 10 behandelt.

$W^K(F,F^*)$ stellt die Übergangswahrscheinlichkeit für den strahlungslosen Rückprozeß dar, den wir im Abschnitt 8 ausführlich behandelt haben. $W^K(F,F^*)$ entspricht P_q in der Gl. (13.2).

Spinolo (33) fügt noch in der Gleichung (13.1) die Wahrscheinlichkeit für einen Tunnelprozeß, der ebenfalls zur Ionisation der Störstelle führt, hinzu.

Wir beschränken uns auf das Modell von Honda et al. (30), weil wir unsere theoretischen Ergebnisse mit den experimentellen Werten von Honda vergleichen können. Die numerischen Ergebnisse von $W^S(F,F^*)$, $W^K(F,F^*)$ und $W^K(C,F^*)$ sind in der Tabelle 3 zu finden. Da wir die Diskussion über $W^S(F,F^*)$ im Abschnitt 11b und über $W^K(F,F^*)$ im Abschnitt 12 durchgeführt haben, brauchen wir nur noch ein paar Bemerkungen über die thermische Ionisation $W^K(C,F^*)$ hinzuzufügen.

In der Gleichung (10.1), die $W^K(C,F^*)$ darstellt, haben wir für $U_{F^*} = 0{,}074$ eV, $\hbar\omega = 0{,}18$ eV und für den Huang-Rhys-Faktor den

Wert 19,71 eingesetzt. Wir haben weiterhin sowohl für die statischen als auch für die dynamischen Variationsparameter die Ergebnisse von Renn (22) verwendet. Diese haben die folgenden Werte: $\alpha = 1{,}12\ \text{Å}^{-1}$, $\beta = 0{,}58\ \text{Å}^{-1}$, $\delta = 0{,}464\ \text{Å}^{-1}$, $\lambda = 0{,}49$, und die dynamischen Variationsparameter die Werte $\alpha_i = -0{,}0324$, $\beta_i = 0{,}0014$ und $\lambda_i = -0{,}1862$; die Dimension von α_i und β_i ist $\text{Länge}^{-2}\ \text{Masse}^{-\frac{1}{2}}$, und die Dimension von λ_i ist $\text{Länge}^{-1}\ \text{Masse}^{-\frac{1}{2}}$. Nun haben wir mit den oben genannten Werten die thermische Ionisation gerechnet. Das Fortranprogramm ist im Anhang F zu finden.

Wir setzen nun die numerischen Werte, die wir in der Tabelle 3 für $W^S(F,F^*)$, $W^K(F,F^*)$ und $W^K(C,F^*)$ zusammengefaßt haben, in die Gleichung (13.1) ein. Wir haben das Ergebnis in der Abb. 3 dargestellt. Man kann daraus deutlich sehen, daß unsere Ergebnisse bei tiefen Temperaturen mit den Ergebnissen von Honda et al. (30) qualitativ gut übereinstimmen. Bei Temperaturen über 100°K fällt unsere Kurve langsamer als die experimentelle Kurve von Honda. Die Gründe dafür haben wir am Ende des Abschnittes 12 angegeben, weitere Gründe werden wir am Ende der Arbeit darlegen.

Nachdem wir die Lebensdauer berechnet haben, können wir die Quantenausbeute nach der Gleichung

$$\eta_r = \tau\, W^S(F,F^*) \qquad (13.3$$

ausrechnen.

Die numerischen Ergebnisse von τ und $W^S(F,F^*)$ wurden in (13.3) eingesetzt, und das Ergebnis ist in der Abb. 2 dargestellt worden.

Bei der Quantenausbeute finden wir auch bei tiefen Temperaturen eine gute qualitative Übereinstimmung mit den experimentellen Werten von Honda et al. (30). Aus denselben Gründen, die bei der Lebensdauer erwähnt wurden, weichen die theoretischen von den experimentellen Ergebnissen bei hohen Temperaturen ab.

Andere experimentelle Ergebnisse für die Lebensdauer von NaCl findet man in der Arbeit von Bosi et al. (34). In dieser Arbeit ist für $\tau(0)$ (d.h. bei 0°K) der Wert $1{,}050 \cdot 10^{-6}$ sec gemessen worden. Wir haben den Wert $\tau(0) = 0{,}611 \cdot 10^{-6}$ sec ausgerechnet, wie wir schon im Abschnitt 11b erwähnt haben. Die experimentelle Kurve von Bosi et al. (34) ähnelt der von Honda et al. (30).

Es ist hier sehr wichtig zu erwähnen, daß die Quantenausbeute bei tiefen Temperaturen nie den Wert Eins erreichen kann, wie es Honda et al. (30) und Bosi (35) experimentell gemessen haben. Der Grund dafür, daß die Quantenausbeute η_r bei 0°K den Wert Eins nicht erreichen kann, kann man auf folgende Weise erklären: Obwohl die thermische Ionisation bei 0°K Null ist, bleibt in unserem theoretischen Modell noch die strahlungslose Übergangswahrscheinlichkeit $W^K(F,F^*)$ übrig. Infolgedessen kann der angeregte Zustand des F-Zentrums bei 0°K sowohl strahlend als auch strahlungslos in den Grundzustand zurückkehren, und diese beiden Prozesse konkurrieren miteinander, Bosi (35). Bartram und Stoneham (36) haben auch diese beiden Prozesse berücksichtigt, um die Klassifikation von lumineszierenden und nichtlumineszierenden F-Zentren in Alkalihalogenidkristallen machen zu können. Wir können aus unseren numerischen Ergebnissen in der Tabelle 3 deutlich feststellen, daß die strahlenden und strahlungslosen Übergänge in derselben Größenordnung liegen. So haben wir bei 50°K für $W^S(F,F^*) = 1{,}124 \cdot 10^6$ sec^{-1} und für $W^K(F,F^*) = 7{,}801 \cdot 10^5 sec^{-1}$. Diese numerischen Ergebnisse stimmen gut mit den experimentellen Werten von Honda et al. (30) und Bosi (35) überein.

Man kann sehen, daß in den letzten Jahren die strahlungslosen Übergangswahrscheinlichkeiten eingehend untersucht worden sind, und zwar deshalb, weil sie bei Luminiszenzprozessen eine sehr wichtige Rolle spielen (Auzel (37)). Man kann auch eine ausführliche Darstellung über den erwähnten Prozeß in dem Buch "Topics in Applied Physics" von Ed. Fong (38) finden.

Schlußbemerkung

In der vorliegenden Arbeit sind wir von einer mikroskopischen Theorie ausgegangen, die wir im Kapitel I behandelt haben. Da die Theorie so umfangreich ist, mußten wir die vier eingeführten Näherungen im Kapitel II berücksichtigen (die adiabatische Näherung ist schon in der Theorie enthalten), damit wir die numerischen Rechnungen ohne allzu großen Rechenaufwand durchführen konnten. Wir mußten selbstverständlich die numerischen Ergebnisse mit den experimentellen vergleichen, um die Gültigkeit unseres Modells beweisen zu können. Nach den Auswertungen im Kapitel III sind wir auf folgende Schlußfolgerungen gekommen:

a) Bei tiefen Temperaturen, d.h. unterhalb 100°K, bringt unser Modell qualitativ sehr gute Ergebnisse, wie wir in den Abbildungen 2, 3 und 4 sehen können.

b) Bei hohen Temperaturen, d.h. oberhalb 100°K, weichen unsere numerischen Ergebnisse von den experimentellen Werten ab. So fällt z.B. die Kurve für die Lebensdauer und Quantenausbeute langsamer als die experimentelle Kurve ab.

Wir legen dafür folgende Gründe dar:

1. Wir haben uns auf die lineare Elektron-Phonon-Kopplung bei strahlungslosen Übergangswahrscheinlichkeiten beschränkt. Diese Näherung ist natürlich gut bei tiefen Temperaturen, aber wenn wir genauere Ergebnisse erhalten wollen, müssen wir die höhere Elektron-Phonon-Kopplung berücksichtigen.

2. Die verwendete Condon-Approximation bei den strahlenden Übergangswahrscheinlichkeiten ruft genau dieselben erwähnten Schwierigkeiten hervor, d.h. bei tiefen Temperaturen kann man sie gut verwenden, aber wenn wir die Vorgänge bei hohen Temperaturen behandeln wollen, müssen wir auf sie verzichten.

3. Den Huang-Rhys-Faktor haben wir in unseren Rechnungen als temperaturunabhängig angenommen; diese Annahme ist allerdings bei tiefen Temperaturen richtig, aber bei hohen Temperaturen muß die Temperaturabhängigkeit des Huang-Rhys-Faktors mitberücksichtigt werden.

4. Die Annahme, daß sich die Frequenz beim Elektronübergang nicht verändert, ist auch eine Näherung, die wir verwendet haben, um die numerischen Rechnungen nachvollziehen zu können.

5. Schließlich die Kopplung an einem einzigen Oszillator bedeutet Sparzeit in den Computerrechnungen.

Nun, wir wollten mit den angegebenen Näherungen trotz allem unser mikroskopisches Modell numerisch bis zum Ende nachvollziehen, und es ist uns gelungen, die theoretischen Übergangswahrscheinlichkeiten durch die Lebensdauer und die Quantenausbeute mit den experimentellen Werten zu vergleichen. Wir sind zu dem Schluß gekommen, daß in dem Modell bei hohen Temperaturen für die strahlungslosen Übergangswahrscheinlichkeiten nicht nur die lineare Elektron-Phonon-Kopplung, sondern auch die höhere Elektron-Phonon-Kopplung berücksichtigt werden muß. Außerdem muß man bei höheren Temperaturen auf die Condon-Approximation bei den strahlenden Übergängen verzichten. Darüberhinaus muß man die Kopplung an mehreren Oszillatorne miteinbeziehen, und die Frequenzveränderung bei Elektronübergang zulassen.

Kristall	Brechungsindex	Konzentration der F-Zentren	Experimentelle Werte der Absorptionskonstante nach Bosi(25)	Ausgerechnete Werte der Absorptionskonstante
		($cm^{-3} . 10^{17}$)	K_F in cm^{-1} bei 78^oK	K_F in cm^{-1} bei 80^oK
NaCl	1,54	$1,12 \pm 0,02$	$24,93 \pm 0,57$	25,34
KCl	1,49	$2,02 \pm 0,04$	$65,9 \pm 1,6$	66,09
KBr	1,559	$0,893 \pm 0,028$	$32,24 \pm 0,58$	26,65

Tabelle 1:

In dieser Tabelle zeigen wir die experimentellen Werte von Bosi (25) und die ausgerechneten Werte der Absorptionskonstante für drei Kristalle.

T °K	Absorptionskonstante nach Pick (26), cm^{-1}	T °K	Ausgerechnete Werte der Absorptionskonstante, cm^{-1} Γ = 0,028 eV	Γ = 0,02 eV
6	107,32	10	69,46	77,90
		50	66,85	74,10
55	97,56	60	65,36	72,20
77	87,20	80	62,16	68,40
173	61,59	170	50,63	55,10
290	43,90	290	41,89	43,70

Tabelle 2:

In dieser Tabelle sind die Werte der Absorptionskonstante für fünf verschiedene Temperaturen eingetragen. In der zweiten Spalte sind die Werte von Pick (26) angegeben und in der letzten Spalte die ausgerechneten Werte, die wir für zwei Einstrahlungen mit verschiedener Spektralbreite, d.h. Γ = 0,028 eV und 0,02 eV berechnet haben.

T °K	$W^s(F^*,F)$ sec^{-1} 10^{-6}	$W^s(F^*,F)$ sec^{-1} 10^{-2}	$W^s(F,F^*)$ sec^{-1}	$W^k(F,F^*)$ sec^{-1}	$W^k(C,F^*)$ sec^{-1}	$W^k(F^*,C)$ cm^3/sec	$W^k(F',C)$ cm^3/sec	$W^k(C,F')$ sec^{-1}
50	2,364	2,364	$1,124\cdot10^{6}$	$7,801\cdot10^{5}$	$7,197\cdot10^{-2}$	$2,636\cdot10^{-14}$	$4,628\cdot10^{-13}$	$1,553\cdot10^{-22}$
100	2,176	2,176	$1,135\cdot10^{6}$	$2,596\cdot10^{6}$	$1,132\cdot10^{2}$	$2,724\cdot10^{-13}$	$9,805\cdot10^{-13}$	$1,069\cdot10^{-8}$
150	1,965	1,965	$1,154\cdot10^{6}$	$1,282\cdot10^{7}$	$1,150\cdot10^{4}$	$8,593\cdot10^{-13}$	$1,184\cdot10^{-12}$	$1,209\cdot10^{-3}$
200	1,791	1,791	$1,176\cdot10^{6}$	$4,000\cdot10^{7}$	$1,508\cdot10^{5}$	$1,748\cdot10^{-12}$	$1,375\cdot10^{-12}$	$5,565\cdot10^{-1}$
250	1,652	1,652	$1,200\cdot10^{6}$	$7,499\cdot10^{7}$	$8,275\cdot10^{5}$	$2,906\cdot10^{-12}$	$1,601\cdot10^{-12}$	$2,627\cdot10^{1}$
300	1,540	1,54	$1,224\cdot10^{6}$	$9,696\cdot10^{7}$	$2,839\cdot10^{6}$	$4,278\cdot10^{-12}$	$1,852\cdot10^{-12}$	$3,840\cdot10^{2}$

Tabelle 3:

Numerische Werte der Übergangswahrscheinlichkeiten für NaCl, die man in den reaktionskinetischen Gleichungen (3.1) verwendet. Für die Absorption haben wir die Gleichung (5.19) $W(F^*,F) = J_o C_F$ verwendet. Die erste Spalte entspricht dem Wert $J_o = 10^{10}\ cm^{-2}\ sec^{-1}$, und die zweite dem Wert $J_o = 10^{14}\ cm^{-2}\ sec^{-1}$.

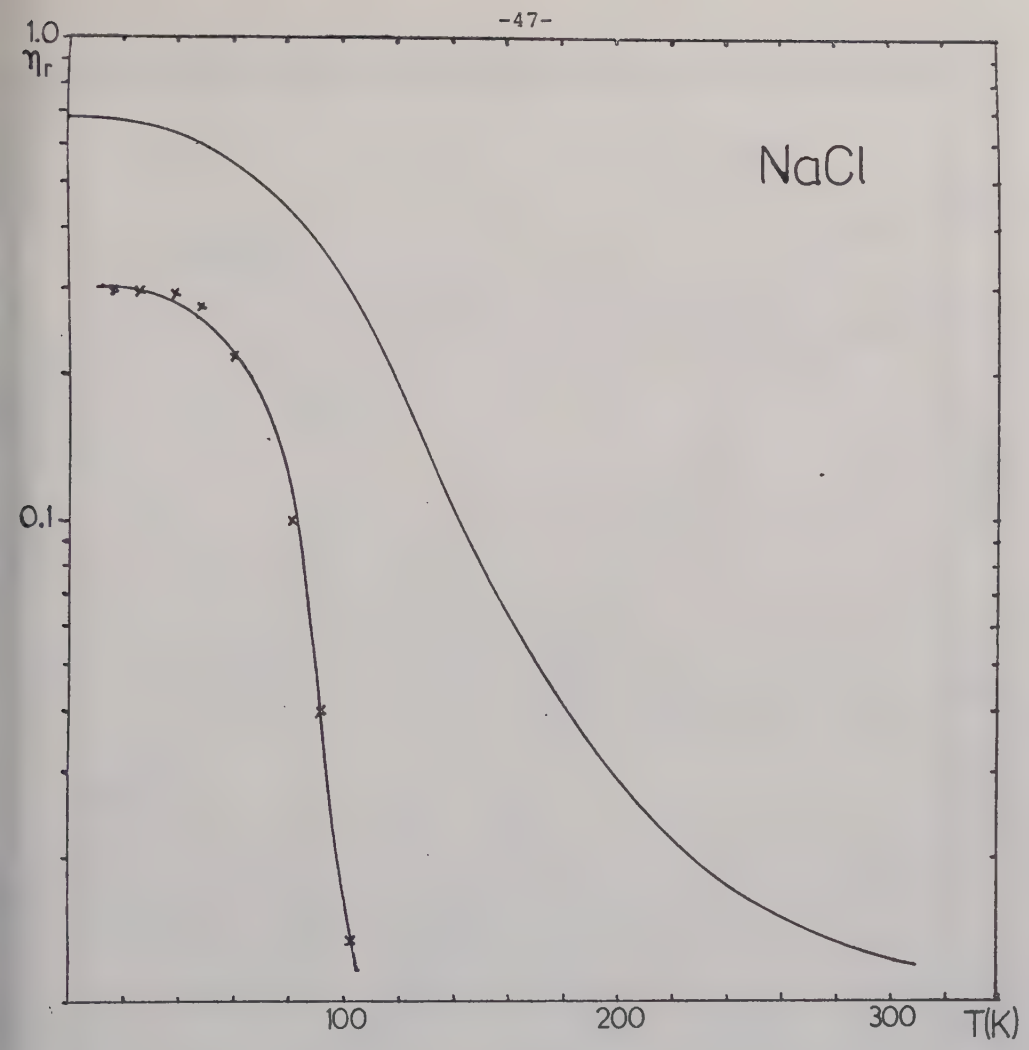

Abb. 2 Die Abhängigkeit der Quantenausbeute η_r von der Temperatur für NaCl. Die ausgezogene Kurve stellt die berechneten Werte

$$\eta_r = \frac{W^S(F,F^*)}{W^S(F,F^*) + W^K(F,F^*) + W^K(C,F^*)}$$

dar. Die experimentellen Werte (die Kurve, die die Kreuze verbindet) wurden von Honda und Tomura (30) übernommen.

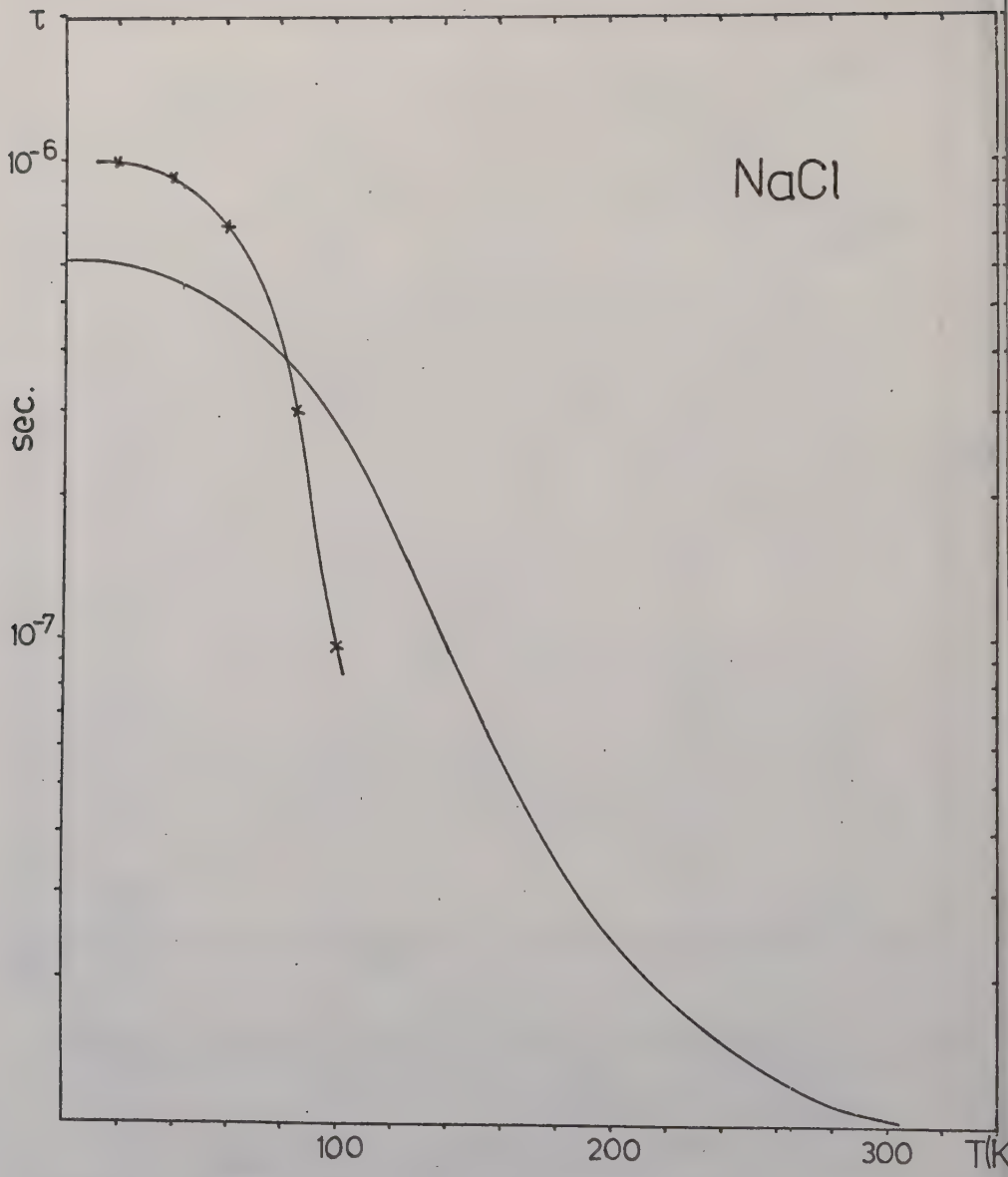

Abb. 3 Die Abhängigkeit der Lebensdauer τ (sec) von der Temperatur für NaCl. Die ausgezogene Kurve stellt den berechneten Wert $\tau = \frac{\eta_r}{W^S(F,F^*)}$ dar. Die experimentellen Werte (die Kurve, die die Kreuze verbindet) wurden von Honda und Tomura (30) übernommen.

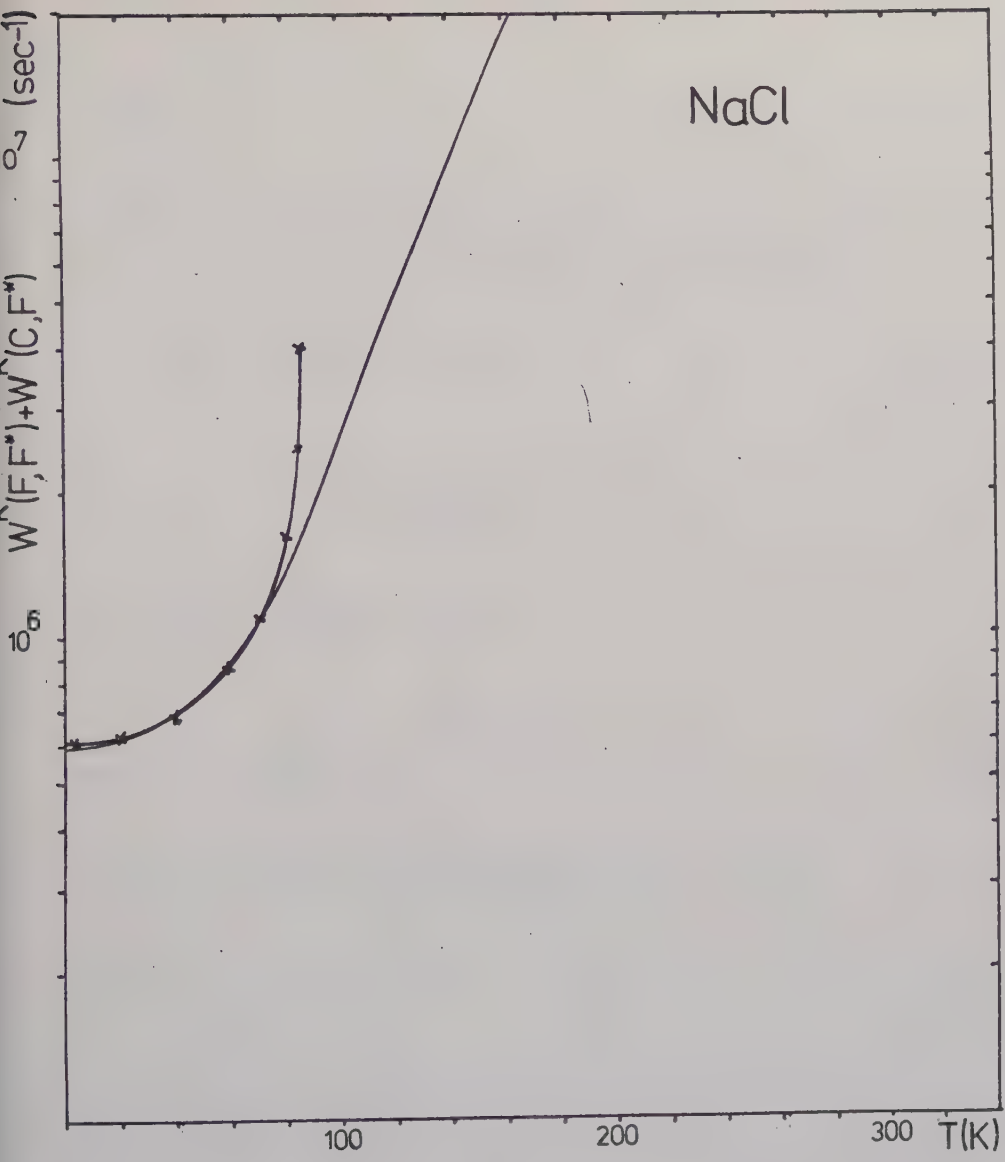

Abb. 4 Die Abhängigkeit der strahlungslosen Übergangswahrscheinlichkeit $W^K(F,F^*) + W^K(C,F^*)$ von der Temperatur für NaCl. Die ausgezogene Kurve stellt die berechneten Werte $W^K(F,F^*)$ und $W^K(C,F^*)$ dar. Die experimentellen Werte (die Kurve, die die Kreuze verbindet) wurden von Honda und Tomura (30) übernommen.

Anhang A

Berechnung der Matrixelemente für die Elektronenwellenfunktionen der strahlenden Übergänge

Bei der Berechnung der Matrixelemente $\langle \psi_F | e\vec{r} | \psi_{F^*} \rangle$ haben wir folgende Elektronenwellenfunktion verwendet:

$$\psi_F = \psi_{1s} = \frac{\alpha^{3/2}}{\sqrt{7\pi}} (1 + \alpha r) e^{-\alpha r} \tag{A.1}$$

$$\psi_{F^*} = \psi_{ex} = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} (\lambda \psi_{2s} + \psi_{2p}) \tag{A.2}$$

mit $$\psi_{2s} = c \gamma^{3/2} (1 - \delta r) e^{-\gamma r} \tag{A.3}$$

und $$\psi_{2p} = \frac{\beta^{5/2}}{\sqrt{\pi}} r \cos\vartheta \, e^{-\beta r} \tag{A.4}$$

wobei die Parameter folgendermaßen definiert sind:

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_i \alpha_i q_i \tag{A.5}$$

$$\beta = \beta_0 + \sum_i \beta_i q_i \tag{A.6}$$

$$\gamma = \gamma_0 + \sum_i \gamma_i q_i \tag{A.7}$$

$$\delta = \delta_0 + \sum_i \delta_i q_i \tag{A.8}$$

$$\lambda = \lambda_0 + \sum_i \lambda_i q_i \tag{A.9}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \sum_i \varepsilon_i q_i \qquad \text{(A.10)}$$

C ist eine Konstante, die von γ und δ folgendermaßen abhängt:

$$C = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\gamma}{\sqrt{\gamma^2 - 3\delta(\gamma - \delta)}} \qquad \text{(A.11)}$$

α_0, β_0, γ_0, δ_0, λ_0, α_i, β_i, γ_i, δ_i und λ_i sind schon im fünften Abschnitt definiert worden.

Nachdem wir die Elektronenwellenfunktionen und die entsprechenden Definitionen der Parameter eingeführt haben, fangen wir an, das Matrixelement $\langle \psi_F | e\vec{r} | \psi_{F^*} \rangle$ zu berechnen.

Unter Verwendung von (A.1) und (A.2) im Ausdruck $\langle \psi_F | e\vec{r} | \psi_{F^*} \rangle$ erhalten wir folgendes:

$$\langle \psi_F | e\vec{r} | \psi_{F^*} \rangle = \frac{e}{\sqrt{1+\lambda^2}} \left[\int \psi_{1s} \vec{r}\, \lambda \psi_{2s}\, d\vec{r} + \int \psi_{1s} \vec{r}\, \psi_{2p}\, d\vec{r} \right] \qquad \text{(A.12)}$$

Bevor wir die Integrale ausrechnen, stellen wir den Vektor $\vec{r}$ in Polarkoordinaten und danach in Kugelflächenfunktion dar; d.h.

$$\vec{r} = r \begin{Bmatrix} \sin\vartheta\cos\varphi \\ \sin\vartheta\sin\varphi \\ \cos\varphi \end{Bmatrix} = r \begin{Bmatrix} \frac{1}{2}\sqrt{\frac{8\pi}{3}}(Y_{11} - Y_{1-1}) \\ \frac{1}{2i}\sqrt{\frac{8\pi}{3}}(Y_{11} + Y_{1-1}) \\ \sqrt{\frac{4\pi}{3}}\, Y_{10} \end{Bmatrix} \qquad \text{(A.13)}$$

Wenn wir (A.13) in (A.12) einsetzen, bleibt uns nur das zweite Integral übrig, da das erste wegen der Orthogonalität der Kugelfunktion verschwindet. So haben wir:

$$\langle \psi_F | e\vec{r} | \psi_{F^*} \rangle = \frac{e}{\sqrt{1+\lambda^2}} \int \psi_{1s}\, r \begin{Bmatrix} \frac{1}{2}\sqrt{\frac{8\pi}{3}}(Y_{11} - Y_{1-1}) \\ \frac{1}{2i}\sqrt{\frac{8\pi}{3}}(Y_{11} + Y_{1-1}) \\ \sqrt{\frac{4\pi}{3}}\, Y_{10} \end{Bmatrix} \psi_{2p}\, d\vec{r} \qquad \text{(A.14)}$$

Stellt man ψ_{2p} auch in Kugelflächenfunktion dar und setzt man sowohl ψ_{1s} aus (A.1) als auch ψ_{2p} aus (A.4) in (A.14) ein, so erhält man

$$\langle \psi_F | e\vec{r} | \psi_{F^*} \rangle = \frac{e\,\alpha^{3/2}\beta^{5/2}}{\pi\sqrt{7(1+\lambda^2)}} \int (1+\alpha r)\, e^{-\alpha r}\, r \begin{Bmatrix} \frac{1}{2}\sqrt{\frac{8\pi}{3}}(Y_{11} - Y_{1-1}) \\ \frac{1}{2i}\sqrt{\frac{8\pi}{3}}(Y_{11} + Y_{1-1}) \\ \sqrt{\frac{4\pi}{3}}\, Y_{10} \end{Bmatrix} \sqrt{\frac{4\pi}{3}}\, Y_{10}\, e^{-\beta r} r^3\, dr\, d\Omega \qquad \text{(A.15)}$$

Wir integrieren den Winkelanteil unter der Berücksichtigung der Orthogonalitätseigenschaft der Kugelfunktionen, und so bleibt uns nur der Radialanteil übrig.

$$\langle \psi_F | e\vec{r} | \psi_{F^*} \rangle = \frac{e\alpha^{3/2}\beta^{5/2}}{\pi\sqrt{7(1+\lambda^2)}} \int_0^\infty (1+\alpha r) e^{-\alpha r} \begin{Bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{Bmatrix} \frac{4\pi}{3} r^4 e^{-\beta r} dr \qquad \text{(A.16)}$$

Nachdem wir die Integration durchgeführt haben, bekommen wir das endgültige Ergebnis:

$$\langle \psi_F | e\vec{r} | \psi_{F^*} \rangle = \begin{Bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{Bmatrix} \frac{32 e \alpha^{3/2} \beta^{5/2} (6\alpha+\beta)}{\sqrt{7(1+\lambda^2)}\,(\alpha+\beta)^6} \qquad \text{(A.17)}$$

Das Quadrat des Matrixelements (A.17) hat folgende Gestalt:

$$\langle \psi_F | e\vec{r} | \psi_{F^*} \rangle = \frac{1024\, e^2 \alpha^3 \beta^5 (6\alpha+\beta)^2}{7(1+\lambda^2)(\alpha+\beta)^{12}} \qquad \text{(A.18)}$$

Außerdem haben wir für das Matrixelement (A.18) folgende Eigenschaft:

$$\left| \langle \psi_F | e\vec{r} | \psi_{F^*} \rangle \right|^2 = \left| \langle \psi_{F^*} | e\vec{r} | \psi_F \rangle \right|^2 \qquad \text{(A.19)}$$

Wir haben von der Eigenschaft (A.19) einmal auf die Absorption und ein anderesmal auf die Emission in den Abschnitten 5 und 6 Gebrauch gemacht.

Um die numerischen Ergebisse von (A.18) zur Verfügung zu haben, haben wir ein Fortran-Programm gemacht.

Anhang B

Berechnung des elektronischen Matrixelements für die strahlungslose Übergangswahrscheinlichkeit $W^K(F,F^*)$

Es wird $\left|\langle \psi_F | \frac{\partial}{\partial q} \psi_{F^*} \rangle\right|^2 = \left|\langle \psi_F^0 | f_{F^*} \rangle\right|^2$ berechnet.

Wir werden von der hermitischen Eigenschaft des Operators K^t Gebrauch machen, d.h. in (7.3) haben wir den Operator K^t definiert; so lautet (7.3) nach der Verwendung der Hermitizität

$$\langle nm | K^t | n'm' \rangle = -\hbar^2 \langle \psi_{n'} | \frac{\partial}{\partial q} \psi_n \rangle \langle \varphi_{m'}^{n'} | \frac{\partial}{\partial q} \varphi_m^n \rangle$$

Das elektronische Matrixelement, das wir berechnen wollen, lautet also folgendermaßen:

$$\langle \psi_{F^*} | \frac{\partial}{\partial q} \psi_F \rangle = \int \psi_{F^*} \frac{\partial}{\partial q} \psi_F \, d\vec{r} \qquad (B.1)$$

Die Elektronenwellenfunktionen sind mit (A.1),(A.2),(A.3),(A.4), und die statischen und dynamischen Parameter mit (A.5),(A.6),(A.7), (A.8),(A.9),(A.10) gegeben worden.

Wir rechnen nun die Ableitung $\frac{\partial}{\partial q} \psi_F$ aus

$$\frac{\partial \psi_F}{\partial q_i} = \frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \frac{\partial \psi_F}{\partial \alpha} = \frac{1}{\sqrt{7\pi}} \alpha_i \frac{\partial}{\partial \alpha} \left[\alpha^{3/2}(1+\alpha r) e^{-\alpha r}\right]$$

$$\frac{\partial \psi_F}{\partial q_i} = \frac{\alpha_i \alpha^{1/2}}{\sqrt{7\pi}} \left\{\frac{3}{2}(1+\alpha r) e^{-\alpha r} - \alpha^2 r^2 e^{-\alpha r}\right\} \qquad (B.2)$$

Wir haben in unserer Berechnung die Elektronenwellenfunktion (A.1) und den Ausdruck für den Parameter α aus (A.5) verwendet.

Setzen wir nun (B.2) und (A.2) in (B.1) ein:

$$\langle \psi_{F^*} | \frac{\partial}{\partial q} \psi_F \rangle = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} \int (\lambda \psi_{2s} + \psi_{2p}) \frac{\alpha_i \alpha^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{7\pi}} \left[\frac{3}{2}(1+\alpha r) e^{-\alpha r} - \alpha^2 r^2 e^{-\alpha r}\right] d\vec{r} \qquad (B.3)$$

Wegen der Orthogonalität der Wellenfunktion verschwindet das Integral von ψ_{2p} , und so haben wir nun das folgende Integral

$$\left\langle \psi_{F^*} \left| \frac{\partial}{\partial q} \psi_F \right\rangle = \frac{\lambda \alpha^{\frac{1}{2}} \alpha_i c \gamma^{3/2}}{\sqrt{7\pi(1+\lambda^2)}} \int (1-\delta r) e^{-\gamma r} \left[\frac{3}{2}(1+\alpha r) e^{-\alpha r} - \alpha^2 r^2 e^{-\alpha r} \right] d\bar{\tau} \right. \quad \text{(B.4)}$$

auszurechnen.
Wir haben (A.3) in (B.3) eingesetzt. Nachdem die analytischen Rechnungen durchgeführt worden sind, bekommen wir das endgültige Ergebnis

$$\left\langle \psi_{F^*} \left| \frac{\partial}{\partial q} \psi_F \right\rangle = \frac{12\pi\lambda c\, \alpha_i \alpha^{\frac{1}{2}} \gamma^{3/2}}{\sqrt{7\pi(1+\lambda^2)}\,(\alpha+\gamma)^3} \left[1 + \frac{3(\alpha-\delta)}{(\alpha+\gamma)} - \frac{12\alpha\delta}{(\alpha+\gamma)^2} - \frac{8\alpha^2}{(\alpha+\gamma)^2} + \frac{40\alpha^2\delta}{(\alpha+\gamma)^3} \right] \right. \quad \text{(B.5)}$$

Nun quadrieren wir (B.5)

$$\left| \langle \psi_F | f_{F^*} \rangle \right|^2 = \left| \left\langle \psi_{F^*} \left| \frac{\partial}{\partial q} \psi_F \right\rangle \right|^2 = \frac{144\pi\lambda^2 c^2 \alpha_i^2 \alpha \gamma^3}{7(1+\lambda^2)(\alpha+\gamma)^6} \left[1 + \frac{3(\alpha-\delta)}{(\alpha+\gamma)} - \frac{12\alpha\delta}{(\alpha+\gamma)^2} - \frac{8\alpha^2}{(\alpha+\gamma)^2} + \frac{40\alpha^2\delta}{(\alpha+\gamma)^3} \right]^2 \right. \quad \text{(B.6)}$$

mit

$$c^2 = \frac{\gamma^2}{\pi\left[\gamma^2 - 3\delta(\gamma-\delta)\right]} = \frac{c^{*2}}{\pi} \quad \text{(B.7)}$$

Mit der Abkürzung (B.7) erhalten wir:

$$\left| \langle \psi_F | f_{F^*} \rangle \right|^2 = \frac{20{,}57\, c^{*2} \lambda^2 \alpha_i^2 \alpha \gamma^3}{(1+\lambda^2)(\alpha+\gamma)^6} \left[1 + \frac{3(\alpha-\delta)}{(\alpha+\gamma)} - \frac{12\alpha\delta}{(\alpha+\gamma)^2} - \frac{8\alpha^2}{(\alpha+\gamma)^2} + \frac{40\alpha^2\delta}{(\alpha+\gamma)^3} \right]^2 \quad \text{(B.8)}$$

Um (B.8) numerisch ausrechnen zu können, haben wir ein Fortran-programm eingeführt.

Anhang C

Berechnung des elektronischen Matrixelements für die strahlungslose Übergangswahrscheinlichkeit $W^{*}(C,F^{*})$

Es wird $\left|\langle \Psi_c | \frac{\partial}{\partial q} \Psi_{F^*} \rangle\right|$ berechnet.

Wir verwenden (A.2) für den angeregten Zustand des F-Zentrums, d.h.

$$\Psi_{F^*} = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}}\left(\lambda \Psi_{2s} + \Psi_{2p}\right) \tag{C.1}$$

Nach (A.3) und (A.4) wissen wir, daß die Wellenfunktionen von den Parametern γ und δ, und Ψ_{2p} ihrerseits von β abhängen. Gleichzeitig hängen alle Parameter von den Normalkoordinaten ab.

Wir müssen also den folgenden Ausdruck berechnen:

$$\frac{\partial \Psi_{F^*}}{\partial q_i} = \left[\frac{\partial \lambda}{\partial q_i}\frac{\partial}{\partial \lambda} + \frac{\partial \beta}{\partial q_i}\frac{\partial}{\partial \beta} + \frac{\partial \gamma}{\partial q_i}\frac{\partial}{\partial \gamma} + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i}\frac{\partial \delta}{\partial \alpha} + \frac{\partial \gamma}{\partial q_i}\frac{\partial \delta}{\partial \gamma}\right)\frac{\partial}{\partial \delta}\right]\Psi_{F^*} \tag{C.2}$$

Die Parameter sind in (A.5) - (A.10) definiert worden.

Nachdem wir (C.1) in (C.2) eingesetzt und alle partiellen Ableitungen durchgerechnet haben, erhalten wir den Ausdruck

$$\frac{\partial \Psi_{F^*}}{\partial q_i} = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}}\left\{\frac{\lambda_i}{1+\lambda^2}\left(\Psi_{2s} - \lambda \Psi_{2p}\right) + \beta_i \Psi_{2p}\left(\frac{5}{2\beta} - r\right) + \gamma_i \lambda\left[\frac{3}{2\gamma}\left(\frac{\delta(2\delta-\gamma)}{[\gamma^2-3\delta(\gamma-\delta)]}+1\right) - r\right]\Psi_{2s}\right.$$

$$\left. + \lambda\alpha_i\left[\frac{\Psi_{2s}\,3(\gamma-2\delta)}{2[\gamma^2-3\delta(\gamma-\delta)]} - c r \gamma^{3/2} e^{-\gamma r}\right]\frac{\partial \delta}{\partial \alpha} + \gamma_i \lambda\left[\frac{\Psi_{2s}\,3(\gamma-2\delta)}{2[\gamma^2-3\delta(\gamma-\delta)]} - 2c r \gamma^{3/2} e^{-\gamma r}\right]\frac{\partial \delta}{\partial \gamma}\right\} \tag{C.3}$$

mit $$\frac{\partial \delta}{\partial \alpha} = \frac{4\alpha(5\alpha+2\gamma)}{3(5\alpha+\gamma)^2} \quad ; \quad \frac{\partial \delta}{\partial \gamma} = \frac{21\alpha^2+10\alpha\gamma+\gamma^2}{3(5\alpha+\gamma)^2} \tag{C.4}$$

Die indizierten und die nichtindizierten Parameter in (C.3) sind die dynamischen bzw. statischen Variationsparameter, die wir schon im Abschnitt 5 eingeführt haben.

Wir werden nun (C.3) in $\left|\left\langle \psi_c \left| \frac{\partial}{\partial q} \psi_{F*} \right\rangle\right|$ einsetzen:

$$\left\langle \psi_c \left| \frac{\partial}{\partial q} \psi_{F*} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} \int \psi_c \left\{ \frac{\lambda_i}{1+\lambda^2}\left(\psi_{2s} - \lambda \psi_{2p}\right) + \beta_i \psi_{2p}\left(\frac{5}{2\beta} - r\right) + \gamma_i \lambda \left[\frac{3}{2\delta}\left(\frac{\delta(2\delta-\gamma)}{\gamma^2 - 3\delta(\gamma-\delta)} + 1\right) - r\right]\psi_{2s} \right.$$

$$\left. + \lambda \alpha_i \left[\psi_{2s} \frac{3(\gamma-2\delta)}{2[\gamma^2 - 3\delta(\gamma-\delta)]} - c r \gamma^{-3/2} e^{-\gamma r}\right]\frac{\partial \delta}{\partial \alpha} + \gamma_i \lambda \left[\frac{\psi_{2s} 3(\gamma-2\delta)}{2[\gamma^2 - 3\delta(\gamma-\delta)]} - 2c r \gamma^{3/2} e^{-\gamma r}\right]\frac{\partial \delta}{\partial \gamma} \right\} d\tau$$

(C.5)

Setzt man nun ψ_{2s} und ψ_{2p} in (C.5) ein, bekommt man nach den analytischen Integrationen das Ergebnis

$$\left\langle \psi_c \left| \frac{\partial \psi_{F*}}{\partial q} \right\rangle = \frac{4\pi c \psi_c \gamma^{3/2}}{\sqrt{1+\lambda^2}} \left\{ \left[\frac{\lambda_i}{1+\lambda^2} + \frac{3\gamma_i \lambda \delta(2\delta-\gamma)}{2\delta[\gamma^2 - 3\delta(\gamma-\delta)]}\right]\left(\frac{2}{\gamma^3} - \frac{3\delta}{\gamma^4}\right) - 3\gamma_i \lambda \left(\frac{1}{\gamma^4} - \frac{5\delta}{\gamma^5}\right) \right.$$

$$\left. + \left(\alpha_i \frac{\partial \delta}{\partial \alpha} + \gamma_i \frac{\partial \delta}{\partial \gamma}\right)\frac{3(\gamma-2\delta)\lambda}{2[\gamma^2 - 3\delta(\gamma-\delta)]}\left(\frac{2}{\gamma^3} - \frac{6\delta}{\gamma^4}\right) - \frac{6\lambda}{\gamma^4}\left(\alpha_i \frac{\partial \delta}{\partial \alpha} + 2\gamma_i \frac{\partial \delta}{\partial \gamma}\right) \right\}$$

(C.6)

Wenn wir (C.6) quadrieren, erhalten wir das gewünschte Ergebnis

$$\left|\left\langle \psi_c \left| \frac{\partial \psi_{F*}}{\partial q} \right\rangle\right|^2 = \frac{16\pi \psi_c^2 \gamma^5}{[\gamma^2 - 3\delta(\gamma-\delta)](1+\lambda^2)} \left\{ \left[\frac{\lambda_i}{1+\lambda^2} + \frac{3\gamma_i \lambda \delta(2\delta-\gamma)}{2\delta[\gamma^2 - 3\delta(\gamma-\delta)]}\right]\left(\frac{2}{\gamma^3} - \frac{3\delta}{\gamma^4}\right) - 3\gamma_i \lambda \left(\frac{1}{\gamma^4} - \frac{5\delta}{\gamma^5}\right) \right.$$

$$\left. + \left(\alpha_i \frac{\partial \delta}{\partial \alpha} + \gamma_i \frac{\partial \delta}{\partial \gamma}\right)\frac{3(\gamma-2\delta)\lambda}{2[\gamma^2 - 3\delta(\gamma-\delta)]}\left(\frac{2}{\gamma^3} - \frac{6\delta}{\gamma^4}\right) - \frac{6\lambda}{\gamma^4}\left(\alpha_i \frac{\partial \delta}{\partial \alpha} + 2\gamma_i \frac{\partial \delta}{\partial \gamma}\right) \right\}^2$$

(C.7)

wobei wir den Wert von C aus (A.11) in (C.6) eingesetzt haben.

Hier muß noch bemerkt werden, daß

$$\left|\left\langle \psi_c \left| \frac{\partial}{\partial q} \psi_{F*} \right\rangle\right|^2 = \left|\left\langle \frac{\partial \psi_c}{\partial q} \middle| \psi_{F*} \right\rangle\right|^2 \quad \text{gilt.}$$

Wir haben auch für (C.7) ein Fortranprogramm eingeführt.

Anhang D

Berechnung des elektronischen Matrixelements für die strahlungslose Übergangswahrscheinlichkeit $W^{K}(C,F')$

Die Ionisation des F'-Zentrums findet folgendermaßen statt: Ein Elektron geht in das Leitungsband, und das andere bleibt als F-Zentrum zurück.

Wir werden das elektronische Matrixelement $\langle F+C|\frac{\partial}{\partial q}|F'\rangle$ ausrechnen.

$$\langle F+C|\frac{\partial}{\partial q_i}\psi_{F'}\rangle = \iint \psi_F \psi_C \frac{\partial}{\partial q_i}\psi_{F'}(\vec{r}) \psi_{F'}(\vec{r}_2)\, d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2 \qquad (D.1)$$

mit $\psi_{F'} = \psi_{F'}(\vec{r}_1)\psi_{F'}(\vec{r}_2)$

wobei wir folgende Elektronenwellenfunktionen verwenden

$$\psi_{F'}(\vec{r}_1) = \frac{\varepsilon^{3/2}}{\sqrt{\pi}}(1+\varepsilon r_1)e^{-\varepsilon r_1} \qquad (D.2)$$

$$\psi_{F'}(\vec{r}_2) = \frac{\varepsilon^{3/2}}{\sqrt{\pi}}(1+\varepsilon r_2)e^{-\varepsilon r_2} \qquad (D.3)$$

Der Parameter ε hängt von der Normalkoordinate q_i ab

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \sum_i \varepsilon_i q_i \qquad (D.4)$$

Für ψ_F verwenden wir die Wellenfunktion, die wir in (A.1) angegeben haben; und für die Wellenfunktion des Elektrons, das in das Leitungsband geht, haben wir

$$\psi_C = \frac{1}{V^{1/2}} \qquad (D.5)$$

Nun setzen wir (D.2), (D.3) in (D.1) ein

$$\langle F+C|\frac{\partial}{\partial q_i}\psi_{F'}\rangle = \frac{1}{\pi}\iint \psi_F \psi_C \frac{\partial}{\partial q_i}\varepsilon^2(1+\varepsilon r_1)(1+\varepsilon r_2)e^{-\varepsilon(r_1+r_2)}\, d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2 \qquad (D.6)$$

Wir wenden die Kettenregel für die partielle Ableitung $\frac{\partial}{\partial \varepsilon_i}$ an, wie wir sie schon in (B.2) und (C.2) verwendet haben.

$$\left\langle F+C\left|\frac{\partial}{\partial \varepsilon_i}\psi_{F'}\right.\right\rangle = \frac{1}{7\pi}\iint \psi_F \psi_C \varepsilon_i \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \varepsilon^3 (1+\varepsilon r_1)(1+\varepsilon r_2) e^{-\varepsilon(r_1+r_2)} d\vec{r}_1 d\vec{r}_1 \qquad (D.7)$$

Nachdem die Ableitung nach eingeführt worden ist, bekommt man

$$\left\langle F+C\left|\frac{\partial}{\partial \varepsilon_i}\psi_{F'}\right.\right\rangle = \frac{1}{7\pi}\iint \psi_F \psi_C \varepsilon_i \varepsilon^3 \left\{\frac{3}{\varepsilon}(1+\varepsilon r_1)(1+\varepsilon r_2) + r_1 + r_2 + 2\varepsilon r_1 r_2 - (r_1+r_2)\left[1+\varepsilon(r_1+r_2)+\varepsilon^2 r_1 r_2\right]\right\} \times e^{-\varepsilon(r_1+r_2)} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \qquad (D.8)$$

Setzen wir die Wellenfunktion ψ_F aus (A.1) und ψ_C aus (D.5) in (D.8) ein, und führen wir die Winkelintegration ein

$$\left\langle F+C\left|\frac{\partial}{\partial \varepsilon_i}\psi_{F'}\right.\right\rangle = \frac{\alpha^{3/2}}{7\pi\sqrt{7\pi}\, V^{1/2}}\left[\int_0^\infty\int_0^\infty (1+\alpha r_1) e^{-\alpha r_1} 3\varepsilon_i \varepsilon (1+\varepsilon r_1)(1+\varepsilon r_2) e^{-\varepsilon(r_1+r_2)} (4\pi)^2 r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 + \int_0^\infty\int_0^\infty (1+\alpha r_1) e^{-\alpha r_1} \varepsilon_i \varepsilon \left\{r_1+r_2+2\varepsilon r_1 r_2 - (r_1+r_2)\left[1+\varepsilon(r_1+r_2)+\varepsilon^2 r_1 r_2\right]\right\} e^{-\varepsilon(r_1+r_2)} (4\pi)^2 r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \right.$$

(D.9)

Nachdem wir die Integration über eingeführt haben, erhalten wir das Ergebnis

$$\left\langle F+C\left|\frac{\partial}{\partial \varepsilon_i}\psi_{F'}\right.\right\rangle = \frac{16\pi\varepsilon_i \alpha^{3/2}}{7 V^{1/2}\sqrt{7\pi}}\left[\frac{6}{\varepsilon}\int_0^\infty (1+\alpha r_1)(1+4\varepsilon r_1) e^{-(\alpha+\varepsilon) r_1} r_1^2 dr_1 - \int_0^\infty (1+\alpha r_1)\left[8\varepsilon r_1^2 + 24 r_1 + \frac{24}{\varepsilon}\right] e^{-(\alpha+\varepsilon) r_1} r_1^2 dr_1\right] \qquad (D.10)$$

Schließlich führt man die Integration über r_1 ein, und nach einigen analytischen Rechnungen bekommt man das gewünschte Ergebnis

$$\left\langle F+c\left|\frac{\partial}{\partial q_i}\psi_{F'}\right.\right\rangle = \frac{192\,\pi\,\varepsilon_i\,\alpha^{3/2}}{7\,V^{1/2}\sqrt{7\pi}\,(\alpha+\varepsilon)^3}\left[\frac{3(\alpha+4\varepsilon)}{\varepsilon(\alpha+\varepsilon)}+\frac{48\alpha}{(\alpha+\varepsilon)^2}-\frac{15}{\varepsilon}-\frac{16(\varepsilon+3\alpha)}{(\alpha+\varepsilon)^2}-\frac{80\alpha\varepsilon}{(\alpha+\varepsilon)^2}\right] \tag{D.11}$$

In der eckigen Klammer kann man noch einiges abkürzen, und anschließend quadriert man das Endergebnis. Es ergibt sich dann

$$\left|\left\langle F+c\left|\frac{\partial}{\partial q_i}\psi_{F'}\right.\right\rangle\right|^2 = \frac{337{,}64\,\varepsilon_i^2\,\alpha^3}{V(\alpha+\varepsilon)^3}\left[\frac{3(\alpha+4\varepsilon)}{\varepsilon(\alpha+\varepsilon)}-\frac{15}{\varepsilon}-\frac{16\varepsilon}{(\alpha+\varepsilon)^2}-\frac{80\alpha\varepsilon}{(\alpha+\varepsilon)^3}\right]^2 \tag{D.12}$$

Für (D.12) haben wir auch ein Fortranprogramm entwickelt, um die numerischen Ergebnisse ausrechnen zu können.

Anhang E

In diesem Anhang versuchen wir, den allgemeinen Ausdruck für den Phononenanteil der Übergangswahrscheinlichkeit, die sowohl für die strahlenden als auch für die strahlungslosen Übergänge gültig ist, zusammenzufassen.

Wir werden uns auf die Arbeiten von Heinzel (9,10) beziehen, wenn wir die algebraischen Rechnungen ausführlich behandeln wollen; insbesondere müssen wir die Algebra der Operatoren a und a^+ verwenden, die in (10) behandelt worden sind.

Wir schreiben nun die allgemeine Übergangswahrscheinlichkeit auf. Für die strahlende Übergangswahrscheinlichkeit gilt

$$W^s(\Omega,\beta) = R R^* e^{\sum_t \alpha_t^{nn'}(\eta_t+\eta_t^*-\rho_t-\rho_t^*)} \Gamma(\Omega,\beta) \qquad (E.1)$$

für die strahlungslose Übergangswahrscheinlichkeit gilt

$$W^k(\beta) = N N^* e^{\sum_t \alpha_t^{nn'}(\eta_t+\eta_t^*-\rho_t-\rho_t^*)} \Gamma(\Omega=0,\beta) \qquad (E.2)$$

Mit

$$\Gamma(\Omega,\beta) = z^{-1} \sum_{mm'} e^{-\beta\varepsilon_m^n} \langle\varphi_m^n| e^{\sum_t \vartheta_t \eta_t} e^{i\sum_t \vartheta_t \delta_t} |\varphi_{m'}^{n'}\rangle\langle\varphi_{m'}^{n'}| e^{-i\sum_t \vartheta_t \delta_t^*} e^{\sum_t \vartheta_t \eta_t^*} |\varphi_m^n\rangle \cdot$$

$$\cdot\, \delta(\varepsilon_m^n - \varepsilon_{m'}^{n'} + U_n^n - U_{n'}^{n'} + \Omega) \qquad (E.3)$$

$\Gamma(\Omega,\beta)$ stellt den Phononenanteil dar, der für strahlende und strahlungslose Übergänge derselbe ist; der einzige Unterschied ist die Photonenenergie Ω, die als Argument in der δ-Funktion erscheint und selbstverständlich für die strahlungslosen Übergänge Null ist.

Wir führen noch weitere Definitionen ein:

$$\alpha_t^{nn'} = q_t^{n'} - q_t^n \qquad (E.4)$$

$$\eta_t = \rho_t + \rho_t' \qquad (E.5)$$

$$p_t = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_t^*}{2}}\,(a_t^+ - a_t) \tag{E.6}$$

$$q_t^* = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_t^*}}\,(a_t^+ + a_t) \tag{E.7}$$

und $$\hat{m}_t = a_t^+ a_t \tag{E.8}$$

$\hat{m}_t$ ist der Besetzungszahloperator.

Die Operatoren R, R^*, N und N^* representieren den elektronischen Anteil der vibronischen Übergangsenergien; sie haben folgende Gestalt:

$$R = \sum_{\substack{\nu\, t_1 \cdots t_\nu \\ \nu'\, t_1' \cdots t_{\nu'}'}} \frac{1}{\nu!\,\nu'!} \langle f_{t_1 \cdots t_\nu}(\vec{r}) | \vec{r} | f_{t_1' \cdots t_{\nu'}'} \rangle \frac{\partial}{\partial \rho_{t_1}} \cdots \frac{\partial}{\partial \rho_{t_\nu}} \frac{\partial}{\partial \rho_{t_1'}'} \cdots \frac{\partial}{\partial \rho_{t_{\nu'}'}'} \tag{E.9}$$

R^* ist der Operator, der auf die komplex konjugierten Matrixelemente angewendet wird.

$$N = \hbar \sum_{\substack{\nu\, t_1 \cdots t_\nu \\ \nu'\, t_1' \cdots t_{\nu'}'\, t}} \Big[-\frac{1}{2} \langle f_{t_1 \cdots t_\nu} | f_{t_1' \cdots t_{\nu'}'\, t t} \rangle \frac{\partial}{\partial \rho_{t_1}} \cdots \frac{\partial}{\partial \rho_{t_\nu}} \frac{\partial}{\partial \rho_{t_1'}'} \cdots \frac{\partial}{\partial \rho_{t_{\nu'}'}'}$$
$$- \langle f_{t_1 \cdots t_\nu} | f_{t_1' \cdots t_{\nu'}'\, t} \rangle \frac{\partial}{\partial \rho_{t_1}} \cdots \frac{\partial}{\partial \rho_{t_\nu}} \frac{\partial}{\partial \rho_{t_1'}'} \cdots \frac{\partial}{\partial \rho_{t_{\nu'}'}'} \frac{\partial}{\partial \delta_t} \Big] \tag{E.10}$$

Entsprechend ist N^* der Operator, der auf die komplex konjugierten Matrixelemente angewendet wird.

Hierbei wurde noch $\hbar \frac{\partial}{\partial q_t^*} = \hbar \frac{\partial}{\partial q_t^*} = i p_t = \frac{\partial}{\partial \delta_t} e^{i \delta_t p_t} \Big/_{\delta_t = 0}$ eingeführt.

In (E.9) und (E.10) werden die Parameter ρ, ρ' und δ Null gesetzt, nachdem die Differentialoperatoren R, R^*, N und N^* auf den Phononenanteil angewendet worden sind.

Für den Zustand $|n\,m\rangle$ haben wir den folgenden Produktansatz verwendet:

$$|n\,m\rangle = \Psi_n(\vec{r},q)\,\varphi^n_m(q) \tag{E.11}$$

Für die Elektronenwellenfunktion ist die allgemeine Wellenfunktion

$$\Psi_n(\vec{r},q) = \sum_{\nu=0} \frac{1}{\nu!} \sum_{t_1 \cdots t_\nu} q_{t_1} \cdots q_{t_\nu} f_{t_1 \cdots t_\nu}(\vec{r}) \tag{E.12}$$

verwendet worden.

Wie wir schon erwähnt haben, werden wir uns nur auf den Phononenanteil $\Gamma(\Omega,\beta)$ beschränken.

Weiterhin werden wir annehmen, daß im allgemeinen die elektronische Kopplung an mehreren Gitteroszillatoren durch die Kopplung an einem einzigen effektiven Gitteroszillator ersetzt werden kann. In der Literatur wird diese Näherung als Konfigurations-Einkoordinaten-Modell erwähnt.

Die Zustände φ^n_m und $\varphi^{n'}_{m'}$ sind anharmonische Phononenzustände (dressed phonons); in diesen Zuständen ist die gesamte anharmonische Wechselwirkung berücksichtigt, und sie erfüllen folgende Eigenwertgleichung

$$\left(H^n_o + K^{a\,n}_c + K^{a\,n}_d\right)\varphi^n_m = \bar{\mathcal{E}}^n_m\,\varphi^n_m \tag{E.13}$$

und

$$H^n_o\,\phi^n_m = \mathcal{E}^n_m\,\phi^n_m \tag{E.14}$$

wobei ϕ^n_m die harmonischen Zustände sind, und man kann sie als Produkt von Ein-Oszillatorenzuständen darstellen.

$$\phi^n_m(q^n) = \phi^n_{m_1}(q^n_1) \cdots \phi^n_{m_{3N}}(q^n_{3N}) = \prod_{t=1}^{3N} \phi^n_{m_t}(q^n_t) \tag{E.15}$$

mit

$$|\phi^n_{m_t}\rangle = \frac{(a^+_t)^{m_t}}{\sqrt{m_t!}}|0\rangle \tag{E.16}$$

wobei $a_t|0\rangle = 0$.

H_o^n in bezug auf a_t^+ und a_t drückt folgendes aus:

$$H_o^n = \sum_t (\hat{m}_t + \tfrac{1}{2}) \hbar \omega_t^n \,. \tag{E.17}$$

Die Energie $\mathcal{E}_m^n$ setzt sich additiv aus Ein-Oszillator-Energien zusammen

$$\mathcal{E}_m^n = \sum_t \mathcal{E}_{m_t}^n = \sum_t (m_t + \tfrac{1}{2}) \hbar \omega_t^n \tag{E.18}$$

$\hat{m}_t$ ist in (E.8) angegeben und erfüllt die Eigenwertgleichung

$$\hat{m}_t | \phi_{m_t}^n \rangle = m_t | \phi_{m_t}^n \rangle \,. \tag{E.19}$$

$\hat{K}_c^{an}$ ist der Operator, der die anharmonischen Wechselwirkungen zwischen Störschwingung und akustischen Schwingungen beschreibt.

$\hat{K}_d^{an}$ ist der Operator, der nur die Koordinaten der lokalen Schwingung enthält und deshalb die anharmonische Selbstkopplung der Störschwingung beschreibt.

Wenn wir nur die anharmonische Selbstkopplung der Störschwingung berücksichtigen berücksichtigen, haben wir mit der folgenden Eigenwertgleichung zu tun:

$$(H_o^n + \hat{K}_d^{an}) \varphi_m^{nd} = \bar{\mathcal{E}}_m^n \varphi_m^{nd} \tag{E.20}$$

Man kann deutlich den Unterschied zwischen der Gl. (E.13) und der Gl. (E.20) feststellen, und zwar ist in der Gl. (E.13) noch der Operator $\hat{K}_c^{an}$ enthalten, der die Wechselwirkung zwischen der Störschwingung und den akustischen Schwingungen verursacht. Dieser Vorgang ist in der Arbeit von Heinzel (9) ausführlich behandelt worden und besagt, daß die Kopplung an das Kontinuum der akustischen Idealgitterschwingungen durch die Linienbreite berücksichtigt worden ist.

Heinzel (9) hat die Resolvente-Methode verwendet, um die Wechselwirkung zwischen den Störschwingungen und den akustischen Schwingungen in (E.13) zu behandeln.

So bekommt er für $\Gamma(\Omega,\beta)$ den Ausdruck

$$\Gamma(\Omega,\beta)=z^{-1}\sum_{m\,m'}e^{-\beta\bar{\varepsilon}^{u}_{m}}\langle\varphi^{u}_{m}|e^{\sum_t q_t\eta_t}e^{i\sum_t p_t\delta_t}|\phi^{u'}_{m'}\rangle\langle\phi^{u'}_{m'}|e^{-i\sum_t p_t\delta^{u}_{t}}e^{\sum_t q_t\eta^{u}_{t}}|\varphi^{u}_{m}\rangle\cdot$$

$$\cdot\,\delta_{\gamma/2}\left(\bar{\varepsilon}^{u}_{m}-\varepsilon^{u'}_{m'}+u^{u}_{u}-u^{u'}_{u'}+\Omega\right) \qquad \text{(E.21)}$$

$\phi^{u'}_{m'}$ sind die harmonischen renormierten Phononenzustände.

Für den Fall, daß wir mehrere Störschwingungen haben, reduzieren sich die Anharmonizitäten auf Wechselwirkungen jeder Störschwingung mit sich selbst, und so hat man mit der Eigenwertgleichung (E.20) zu tun. In diesem Fall können wir die Phononenzustände φ^{ud}_{m} durch das folgende Produkt ausdrücken

$$\varphi^{ud}_{m}=\varphi^{u}_{m_1}\cdot\ldots\cdot\varphi^{u}_{m_s}\prod_{t>s}\phi^{u}_{m_t} \qquad \text{(E.22)}$$

Der Index S stellt die Störschwingungen dar; den Rest kann man als ein Produkt von harmonischen Oszillatoren $\phi^{u}_{m_t}$ annehmen ($\phi^{u}_{m_t}$ sind nicht an diese Störschwingungen gekoppelt). Wenn wir (E.22) in Gl. (E.21) einsetzen, erhalten wir den Ausdruck

$$\Gamma(\Omega,\beta)=z^{-1}\sum_{m\,m'}e^{-\beta\bar{\varepsilon}^{u}_{m}}\langle\varphi^{u}_{m_s}|\cdots\langle\varphi^{u}_{m_1}|e^{\sum_{t=1}^{s}q_t\eta_t}e^{i\sum_{t=1}^{s}p_t\delta_t}|\phi^{u'}_{m'_1}\rangle\cdots|\phi^{u'}_{m'_s}\rangle\cdot$$

$$\cdot\langle\phi^{u'}_{m'_s}|\cdots\langle\phi^{u'}_{m'_1}|e^{-i\sum_{t=1}^{s}p_t\delta^{u}_{t}}e^{\sum_{t=1}^{s}q_t\eta^{u}_{t}}|\varphi^{u}_{m_1}\rangle\cdots|\varphi^{u}_{m_s}\rangle\delta_{\gamma/2}\left(\bar{\varepsilon}^{u}_{m}-\varepsilon^{u'}_{m'}+u^{u}_{u}-u^{u'}_{u'}+\Omega\right) \qquad \text{(E.23)}$$

m und m' stehen hier für die Quantenzahlsätze $\{m_1\cdots\cdots m_s\}$ und $\{m'_1\cdots m'_s\}$.

Außerdem hat man

$$\varepsilon^{u'}_{m'}=\sum_{t=1}^{s}\varepsilon^{u'}_{m'_t}=\sum_{t=1}^{s}\left(m'_t+\tfrac{1}{2}\right)\hbar\omega_t \qquad \text{(E.24)}$$

und

$$\bar{\varepsilon}^{u}_{m}=\sum_{t=1}^{s}\bar{\varepsilon}^{u}_{m_t}\,. \qquad \text{(E.25)}$$

Wir verwenden die Definition der Delta-Funktion

$$\delta_{\gamma/2}(x) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\tau x} e^{-\gamma|\tau|}\, d\tau . \qquad \text{(E.26)}$$

Das Phononelement (E.23) kann ohne den Faktor $\delta_{\gamma/2}$ ausschließlich in Ein-Oszillator-Matrixelemente faktorisiert werden. Wir berücksichtigen außerdem (E.24), (E.25) und (E.26), damit wir das folgende Ergebnis bekommen können:

$$\Gamma(\Omega,\beta) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau\, e^{i\tau(\Omega + U_n^n - U_{n'}^{n'})} e^{-\gamma|\tau|} \Big[\prod_{t=1}^{s} Z_t^{-1} \sum_{m_t m_t'} e^{-\beta \bar{\varepsilon}_{m_t}^n} e^{i\tau(\bar{\varepsilon}_{m_t}^n - \varepsilon_{m_t'}^{n'})} \cdot$$

$$\cdot \langle \varphi_{m_t}^n | e^{q_t \eta_t} e^{i p_t \delta_t} | \phi_{m_t'}^{n'} \rangle \langle \phi_{m_t'}^{n'} | e^{-i p_t \delta_t^*} e^{q_t \eta_t^*} | \varphi_{m_t}^n \rangle \qquad \text{(E.27)}$$

Unser Interesse richtet sich nun nur noch auf den Ausdruck in der eckigen Klammer. Wir nennen ihn $\Gamma(\tau,\beta)$.

$$\Gamma(\tau,\beta) = \prod_{t=1}^{s} Z_t^{-1} \sum_{m_t m_t'} e^{-\beta \bar{\varepsilon}_{m_t}^n} e^{i\tau(\bar{\varepsilon}_{m_t}^n - \varepsilon_{m_t'}^{n'})} \langle \varphi_{m_t}^n | e^{q_t \eta_t} e^{i p_t \delta_t} | \phi_{m_t'}^{n'} \rangle \langle \phi_{m_t'}^{n'} | e^{-i p_t \delta_t^*} e^{q_t \eta_t^*} | \varphi_{m_t}^n \rangle$$

(E.28)

Wir werden in (E.28) die anharmonischen Störschwingungszustände $|\varphi_{m_t}^n\rangle$ durch harmonische Testfunktionen $|\phi_{m_t}^n(\beta)\rangle$ ersetzen. Die zugehörigen renormierten Oszillatorfrequenzen $\omega_{t,\beta}$ dienen näherungsweise zur Charakterisierung der anharmonischen Energien $\bar{\varepsilon}_{m_t}^n$:

$$\bar{\varepsilon}_{m_t}^n = (m_t + \tfrac{1}{2})\hbar\, \omega_{t,\beta}^n \qquad \text{(E.29)}$$

$\varepsilon_{m_t'}^{n'}$ ist folgendermaßen definiert:

$$\varepsilon_{m_t'}^{n'} = (m_t' + \tfrac{1}{2})\hbar\, \omega_t^{n'} \qquad \text{(E.30)}$$

Setzt man (E.29) und)E.30) in (E.28) ein, so erhält man:

$$\Gamma(\tau,\beta)=\prod_{t=1}^{s}(1-e^{-\beta\hbar\omega^{n}_{t,\beta}})\sum_{m_t m_t'} e^{-\beta m_t\hbar\omega^{n}_{t,\beta}} e^{i\tau(m_t\hbar\omega^{n}_{t,\beta}-m_t'\hbar\omega^{n'}_{t})}\cdot$$

$$\cdot e^{i\tau\frac{s}{2}\hbar(\omega^{n}_{t,\beta}-\omega^{n'}_{t})}\langle\Phi^{n}_{m_t}(\beta)|e^{q_t\nu_t}e^{i\pi\delta_t}|\Phi^{n'}_{m_t'}\rangle\langle\Phi^{n'}_{m_t'}|e^{-i\pi\delta_t^{*}}e^{q_t\nu_t^{*}}|\Phi^{n}_{m_t}(\beta)\rangle \qquad \text{(E.31)}$$

Wir haben schon erwähnt, daß nur einige Moden beim Elektronenübergang $|n\rangle \longrightarrow |n'\rangle$ eine Verschiebung der Normalkoordinate erleiden, d.h.

$$q_t' = q_t + \alpha_t^{nn'} \qquad \text{für } t \leq S \qquad \text{(E.32)}$$

$$q_t' = q_t \qquad \text{für } t > S \qquad \text{(E.33)}$$

Aus demselben Grund kann eine Frequenzänderung für ersten S Moden stattfinden, d.h.

$$\Delta\omega_t := \omega^{n}_{t,\beta} - \omega^{n'}_{t} \neq 0 \qquad \text{für } t \leq S \qquad \text{(E.34)}$$

und $$\omega^{n}_{t,\beta} = \omega^{n'}_{t,\beta} = \omega_t \qquad \text{für } t > S \qquad \text{(E.35)}$$

Wir führen noch folgende Transformationen nach Heinzel (9) ein:

$$U_t = e^{i\pi_t\alpha_t^{nn'}} \qquad \text{unitär} \qquad \text{(E.36)}$$

$$V_t = e^{-A_{t,\beta}a_t^{2}} e^{B_{t,\beta}(a_t^{+})^{2}} \qquad \text{(E.37)}$$

$$C_{m_t} = \langle\Phi^{n}_{m_t}|V_t^{+}V_t|\Phi^{n}_{m_t}\rangle \qquad \text{(E.38)}$$

$A_{t,\beta}$ und $B_{t,\beta}$ haben folgende Gestalt:

$$A_{t,\beta} = \frac{\omega^{n}_{t,\beta} - \omega^{n'}_{t}}{2(\omega^{n}_{t,\beta} + \omega^{n'}_{t})} \tag{E.39}$$

$$B_{\beta,t} = \frac{(\omega^{n}_{t,\beta})^2 - (\omega^{n'}_{t})^2}{8\,\omega^{n}_{t,\beta}\,\omega^{n}_{t}} \tag{E.40}$$

Wir verwenden außerdem das analytische Funktional für die Besetzungszahloperatoren

$$F(\hat{m}'_t) = U_t V_t F(\hat{m}_t) V_t^{-1} U_t^{-1} \tag{E.41}$$

und die Tatsache, daß $\sum_{m_t} |\Phi^{n}_{m'_t}\rangle\langle\Phi^{n}_{m'_t}|$ ein Identitätsoperator ist.

Dadurch erhalten wir für (E.31) den Ausdruck

$$\Gamma(\tau,\beta) = \prod_{t}^{s} (1 - e^{-\beta\hbar\omega^{n}_{t,\beta}}) \sum_{m_t} e^{-\beta m_t \hbar\omega^{n}_{t,\beta}} e^{i\tau(m_t\omega^{n}_{t,\beta} + \frac{1}{2}[\omega^{n}_{t,\beta} - \omega^{n'}_{t}])\hbar} \cdot$$

$$\cdot \langle\Phi^{n}_{m_t}(\beta)| e^{\vartheta_t \mathcal{V}_t} e^{i\varphi_t \delta_t} U_t V_t e^{-i\tau \hat{m}_t \hbar\omega^{n'}_{t}} V_t^{-1} U_t^{-1} e^{-i\varphi_t \delta^{n}_{t}} e^{\vartheta_t \mathcal{V}^{n}_{t}} |\Phi^{n}_{m_t}(\beta)\rangle \tag{E.42}$$

Jetzt interessieren wir uns nur für den folgenden Teil $\Gamma_t(\tau)$:

$$\Gamma_t(\tau) = e^{i\tau\hbar(m_t\omega^{n}_{t,\beta} + \frac{1}{2}[\omega^{n}_{t,\beta} - \omega^{n'}_{t}])} \langle\Phi^{n}_{m_t}| e^{\vartheta_t \mathcal{V}_t} e^{i\varphi_t \delta_t} U_t V_t e^{-i\tau \hat{m}_t \hbar\omega^{n'}_{t}} V_t^{-1} U_t^{-1} e^{-i\varphi_t \delta^{n}_{t}} e^{\vartheta_t \mathcal{V}^{n}_{t}} |\Phi$$

(E.43)

Wir haben den Fall berücksichtigt, in dem keine Frequenzveränderung stattfindet, d.h.

$$\omega^{n}_{t,\beta} = \omega^{n'}_{t} = \omega \tag{E.44}$$

Infolgedessen reduziert sich die Gl. (E.43) auf den Ausdruck

$$\Gamma(\tau) = e^{i\tau m\hbar\omega} \langle\Phi^{n}_{m}| e^{\vartheta\mathcal{V}} e^{i\varphi\delta} e^{i\varphi\alpha^{nn'}} e^{-i\tau\hat{m}\hbar\omega} e^{-i\varphi\alpha^{nn'}} e^{-i\varphi\delta^{n}} e^{\vartheta\mathcal{V}^{n}} |\Phi^{n}_{m}\rangle. \tag{E.45}$$

Wir haben außerdem den Index t unterdrückt.

Wir setzen nun die Ausdrücke für q und p aus den Gln. (E.6) und (E.7) in (E.45) ein:

$$\Gamma(\tau)=e^{i\tau m\hbar\omega}\langle\Phi_m^u|e^{(a^+ + a)\bar\eta}e^{-(a^+ - a)\bar\delta}e^{-(a^+ - a)\alpha}e^{-i\tau\hat m\hbar\omega}e^{(a^+ - a)\alpha}e^{(a^+ - a)\bar\delta^*}e^{(a^+ + a)\bar\eta^*}|\Phi_m^u\rangle \tag{E.46}$$

mit

$$\bar\eta=\sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}}\,\eta \quad ; \quad \bar\delta=\sqrt{\frac{\hbar\omega}{2}}\,\delta \quad ; \quad \alpha=\sqrt{\frac{\hbar\omega}{2}}\,\alpha^{mm'}$$

$$\bar\eta^*=\sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}}\,\eta^* \quad ; \quad \bar\delta^*=\sqrt{\frac{\hbar\omega}{2}}\,\delta^*$$

Wir werden nun die algebraische Methode verwenden, die Heinzel (10) entwickelt hat.

Wir werden außerdem die Hausdorffschen Relationen für a^+ und a verwenden

$$e^{c_1 a}e^{c_2 a^+}=e^{c_2 a^+}e^{c_1 a}e^{c_1 c_2}$$
$$e^{c_1 a+c_2 a^+}=e^{c_2 a^+}e^{c_1 a}e^{\frac{1}{2}c_1 c_2} \tag{E.47}$$

Nachdem wir die Hausdorff-Formeln mehrmals in (E.46) verwendet haben, erhalten wir das Ergebnis:

$$\Gamma(\tau)=e^{i\tau m\hbar\omega}\langle\Phi_m^u|e^{(\bar\eta-\bar\delta-\alpha)a^+}e^{(\bar\eta+\bar\delta+\alpha)a}e^{-i\tau\hat m\hbar\omega}e^{(\bar\eta^*+\bar\delta^*+\alpha)a^+}e^{(\bar\eta^*-\bar\delta^*-\alpha)a}|\Phi_m^u\rangle\cdot$$
$$\cdot e^{\frac{1}{2}[\bar\eta^2-(\alpha+\bar\delta)^2-2\bar\eta(\bar\delta+\alpha)]}e^{\frac{1}{2}[\bar\eta^{*2}-(\alpha+\bar\delta^*)^2-2\bar\eta^*(\bar\delta^*+\alpha)]}. \tag{E.48}$$

Wir führen nun folgende Abkürzungen ein:

$$d_1=\bar\eta-\bar\delta-\alpha \quad ; \quad d_1^*=\bar\eta^*-\bar\delta^*-\alpha$$
$$d_2=\bar\eta+\bar\delta+\alpha \quad ; \quad d_2^*=\bar\eta^*+\bar\delta^*+\alpha \tag{E.49}$$
$$d_3=\bar\eta^2-(\alpha+\bar\delta)^2-2\bar\eta(\bar\delta+\alpha) \; ; \; d_3^*=\bar\eta^{*2}-(\alpha+\bar\delta^*)^2-2\bar\eta^*(\bar\delta^*+\alpha).$$

Mit den Abkürzungen (E.49) formen wir die Gl. (E.48) um

$$\Gamma(\tau) = e^{i\tau m\hbar\omega} \langle \phi_m^n | e^{d_1 a^+} e^{d_2 a} e^{-i\tau \hat{m}\hbar\omega} e^{d_2^* a^+} e^{d_1^* a} | \phi_m^n \rangle e^{\frac{1}{2}d_2 + \frac{1}{2}d_3^*}$$

(E.5

Weiterhin verwenden wir folgende Hausdorff-Formulas

$$e^{c_1 \hat{m}} e^{c_2 a^+} = e^{c_2 a^+ \exp c_1} e^{c_1 \hat{m}}$$
$$e^{c_1 \hat{m}} e^{c_2 a} = e^{c_2 a \exp(-c_1)} e^{c_1 \hat{m}}. \qquad \text{(E.5}$$

Wenn wir (E.51) in (E.50) anwenden, erhalten wir

$$\Gamma(\tau) = \langle \phi_m^n | e^{[d_1 + d_2^* \exp(-i\tau\hbar\omega)] a^+} e^{(d_2 + d_1^* \exp i\tau\hbar\omega) a} e^{-i\tau\hbar\omega \hat{m}} | \phi_m^n \rangle$$
$$\cdot e^{i\tau m\hbar\omega} e^{\frac{1}{2}(d_3 + d_3^*)} e^{d_2 d_2^* \exp(-i\tau\hbar\omega)}. \qquad \text{(E.52)}$$

Nachdem wir $e^{-i\tau\hbar\omega\hat{m}} | \phi_m^n \rangle = e^{-i\tau\hbar\omega m} | \phi_m^n \rangle$ verwendet haben, erhalten wir in Gl. (E.52) :

$$\Gamma(\tau) = \langle \phi_m^n | e^{\gamma_1 a^+} e^{\gamma_2 a} | \phi_m^n \rangle e^{\gamma_3} \qquad \text{(E.53)}$$

mit folgenden Abkürzungen

$$\gamma_1 = d_1 + d_2^* \exp(-i\tau\hbar\omega)$$
$$\gamma_2 = d_2 + d_1^* \exp i\tau\hbar\omega \qquad \text{(E.54)}$$
$$\gamma_3 = \tfrac{1}{2}(d_3 + d_3^*) + d_2 d_2^* \exp(-i\tau\hbar\omega).$$

Setzen wir nun $| \phi_m^n \rangle = \frac{(a^+)^m}{\sqrt{m!}} | 0 \rangle$ in (E.53) ein, so bekommen wir:

$$\Gamma(\tau) = \frac{1}{m!} \langle 0 | a^m e^{\gamma_1 a^+} e^{\gamma_2 a} (a^+)^m | 0 \rangle e^{\gamma_3} \qquad \text{(E.55}$$

Mit folgenden Hausdorff-Formulas

$$a^m e^{ca^+} = e^{ca^+}(c+a)^m$$
$$e^{ca}(a^+)^m = (c+a^+)^m e^{ca} \qquad \text{(E.56)}$$

formen wir (E.55) um; wir erhalten nun

$$\Gamma(\tau) = \frac{1}{m!}\langle 0|(r_1+a)^m(r_2+a^+)^m|0\rangle e^{r_3}. \qquad \text{(E.57)}$$

Wir werden weiterhin aus Heinzel (10) die Formel für die thermische Mittelung übernehmen

$$M(x) = \sum_{m=0} x^m \frac{1}{m!}\langle 0|(r_1+a)^m(r_2+a^+)^m|0\rangle \qquad \text{(E.58)}$$

mit
$$x_t = e^{-\beta\hbar\omega_t} \qquad \text{(E.59)}$$

(Hier wird auch der Index t unterdrückt.)

Die Gleichung (E.58) kann man auch folgendermaßen schreiben

$$M(x) = \sum_{m=0} \frac{x^m}{m!}\left(\frac{\partial}{\partial J_1}\right)^m\left(\frac{\partial}{\partial J_2}\right)^m \langle 0|e^{J_1 a}e^{J_2 a^+}|0\rangle e^{J_1 r_1}e^{J_2 r_2}\Big/_{J_1=J_2=0}. \qquad \text{(E.60)}$$

Mit der Verwendung der Gl. (E.47) in (E.60) erhalten wir den Ausdruck

$$M(x) = \sum_{m=0} \frac{x^m}{m!}\left(\frac{\partial}{\partial J_1}\right)^m\left(\frac{\partial}{\partial J_2}\right)^m \langle 0|e^{J_2 a^+}e^{J_1 a}|0\rangle e^{J_1 r_1}e^{J_2 r_2}e^{J_1 J_2}\Big/_{J_1=J_2=0}. \qquad \text{(E.61)}$$

Wir können (E.61) auch folgendermaßen umformen:

$$M(x) = e^{x\left(\frac{\partial}{\partial J_1}\right)\left(\frac{\partial}{\partial J_2}\right)} e^{J_1 r_1}e^{J_2 r_2}e^{J_1 J_2}\Big/_{J=J_1=0}. \qquad \text{(E.62)}$$

Mit der Verwendung der Hausdorff-Formulas hat Heinzel (10) bewiesen, daß Gl. (E.62) die folgende Gestalt bekommt:

$$M(x) = \frac{1}{1-x}\, e^{\gamma_1 \gamma_2 \frac{x}{1-x}} \tag{E.63}$$

Wir setzen (E.57) in (E.42) ein und erhalten

$$\Gamma(\tau,\beta) = \prod_t^s (1-e^{-\beta\hbar\omega_t}) \sum_{m_t} e^{-\beta m_t \omega_t \hbar} \frac{1}{m_t} \langle 0|(\gamma_1+a)^{m_t}(\gamma_2+a^+)^{m_t}|0\rangle e^{\gamma_3}. \tag{E.64}$$

Man sieht deutlich, daß die Summe $\sum_{m_t} e^{-\beta m_t \hbar\omega_t} \frac{1}{m_t!} \langle 0|(\gamma_1+a)^{m_t}(\gamma_2+a^+)^{m_t}|0\rangle$ durch $M(x)$ dargestellt worden ist. Der Index t kann wieder eingesetzt werden. Wir hatten ihn nur formell unterdrückt. Wir setzen das Ergebnis von $M(x)$ in (E.64) ein und bekommen

$$\Gamma(\tau,\beta) = \prod_t^s e^{\gamma_{1t}\gamma_{2t}\frac{x_t}{1-x_t} + \gamma_{3t}} \tag{E.65}$$

Wir berechnen nun den Exponenten der Exponentialfunktion (E.65), indem wir die Abkürzungen von (E.54) verwenden; nach einigen algebraischen Rechnungen erhalten wir

$$\gamma_{1t}\gamma_{2t}\frac{x_t}{1-x_t} + \gamma_{3t} = \frac{x_t}{1-x_t}\left(d_{1t}d_{2t} + d_{1t}^* d_{2t}^*\right) + \frac{1}{2}\left(d_{3t}+d_{3t}^*\right) + b_t e^{i\tau\hbar\omega_t} + a_t e^{-i\tau\hbar\omega_t} \tag{E.66}$$

mit den Abkürzungen

$$a_t = \frac{d_{2t}\, d_{2t}^*}{1-x_t} \quad 1)$$

$$b_t = \frac{x_t}{1-x_t} d_{1t}\, d_{1t}^* \tag{E.67}$$

---

1) a_t wurde nur als Abkürzung eingeführt, deshalb darf man ihn nicht mit dem Vernichtungsoperator verwechseln.

Wir führen weiter folgende Identität

$$\exp\{a_t e^{-i\tau\hbar\omega_t}\}\exp\{b_t e^{i\tau\hbar\omega_t}\} = \sum_{nm} \frac{a_t^n}{n!} e^{-i\tau n\hbar\omega_t} \frac{b_t^m}{m!} e^{i\tau m\hbar\omega_t}$$

$$= \sum_{\mu_t} \sum_{m} \frac{a_t^{m+\mu_t}}{(m+\mu_t)!} \frac{b_t^m}{m!} e^{-i\tau\mu_t\hbar\omega} \qquad \text{(E.68)}$$

ein, mit $\mu_t = n - m$.

Wir führen außerdem die Funktion $\sigma_t(\mu_t, \beta)$ ein, die folgendermaßen definiert ist

$$\sigma_t(\mu_t, \beta) = e^{\frac{x_t}{1-x_t}(d_{1t}d_{2t} + d_{1t}^{\mu} d_{2t}^{\mu}) + \frac{1}{2}(d_{3t} + d_{3t}^{\mu})} \sum_{m} \frac{a_t^{m+\mu_t}}{(m+\mu_t)!} \frac{b_t^m}{m!} . \qquad \text{(E.69)}$$

Mit Hilfe der Identität (E.68) und der Funktion $\sigma_t(\mu_t, \beta)$ können wir (E.65) Folgendes ausdrücken:

$$\Gamma(\tau, \beta) = \prod_{t}^{s} \sum_{\mu_t} \sigma_t(\mu_t, \beta) e^{-i\tau\mu_t\hbar\omega} \qquad \text{(E.70)}$$

Wir setzen nun das Ergebnis von $\Gamma(\tau, \beta)$ in (E.27) ein und erhalten

$$\Gamma(\Omega, \beta) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau\, e^{i\tau(u_u^{\mu} - u_u^{\mu} + \Omega)} e^{-\gamma|\tau|} \prod_{t=1}^{s} \sum_{\mu_t} \sigma_t(\mu_t, \beta) e^{-i\tau\mu_t\hbar\omega_t} \qquad \text{(E.71)}$$

Wir ziehen das Summen- und das Produktzeichen vom Integral heraus und müssen den folgenden Ausdruck integrieren

$$\Gamma(\Omega, \beta) = \sum_{\mu_1 \cdots \mu_s} \prod_{t=1}^{s} \sigma(\mu_t, \beta) \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\tau(u_u^{\mu} - u_u^{\mu} + \Omega - \sum_{t}^{s} \mu_t\hbar\omega_t)} e^{-\gamma|\tau|} \qquad \text{(E.72)}$$

Wir führen nun die τ -Integration durch und erhalten gemäß (E.26) eine Reihe von "ausgeweichten" δ -Funktionen

$$\Gamma(\Omega,\beta)=\sum_{\mu_1\cdots\mu_s}\prod_{t=1}^{s}\sigma_t(\mu_t,\beta)\,\delta_{\varkappa/2}\Big(u''_u-u'''_{u'}+\Omega-\sum_t^s\mu_t\hbar\omega_t\Big). \qquad \text{(E.73}$$

Man sieht, daß die gesamte Abhängigkeit von Ω in $\delta_{\varkappa/2}$ enthalten ist.

$\sigma_t(\mu_t,\beta)$ sind Einoszillatorenfunktionen, die über die Reihe aufgeweichter δ -Funktionen miteinander verkoppelt sind.

Alle Größen, die in $\sigma_t(\mu_t,\beta)$ auftauchen, haben analytische Struktur, wie man in (E.69) deutlich sehen kann. Infolgedessen sind sie mit einer numerischen Behandlung zugänglich. Wir haben nun einen allgemeinen Ausdruck für den Phononenanteil $\Gamma(\Omega,\beta)$ von strahlenden und strahlungslosen Übergangswahrscheinlichkeiten für vibronische Prozesse bei beliebiger Elektron-Phonon-Kopplung abgeleitet. Der allgemeine Ausdruck $\Gamma(\Omega,\beta)$ ist Funktion der Parameter $\rho_t,\rho'_t,\delta_t,\rho''_t,\rho''_t,\delta_t$ und δ''_t, die nach (E.49) durch d_{1t}, d''_{1t}, d_{2t}, d''_{2t}, d_{3t} und d''_{3t} in linearer und bilinearer Form ausgedrückt sind.

Die Ordnung der Elektron-Phonon-Kopplung drückt sich in der Ordnung von Differentiationen nach den Parametern ρ_t, ρ'_t, ρ''_t und ρ''_t aus (im Anschluß an die Differentiationen werden die Parameter Null gesetzt). $\Gamma(\Omega,\beta)$ ist demnach die Erzeugende Funktion für den Phononenanteil der Übergangswahrscheinlichkeiten.

Nun werden in $\Gamma(\Omega,\beta)$ für strahlende Übergänge die Parametern δ_t und δ''_t von vornherein Null gesetzt. Für strahlungslose Übergänge muß eine Differentiation erster Ordnung nach δ_t vorgenommen werden (siehe E.10). Wir haben in unserer Arbeit den Spezialfall von (E.72) bei Elektron-Phonon-Kopplung nur an einem einzigen Oszillator behandelt, deshalb erhält (E.72) die folgende Gestalt:

$$\Gamma(\Omega,\beta)=\sum_{\mu}\sigma(\mu,\beta)\,\delta_{\varkappa/2}\big(u''_u-u'''_{u'}+\Omega-\mu\hbar\omega\big) \qquad \text{(E.74}$$

$\mu\hbar\omega$ ist die entstehende Phonon-Energie beim Übergang $|n\rangle\rightarrow|n'\rangle$

In der Gl. (E.74) setzen wir $\mathcal{R} = 0$ für strahlungslose Übergangswahrscheinlichkeit und bekommen den Ausdruck

$$\Gamma(\beta) = \sum_{\mu} \sigma(\mu,\beta)\, \delta_{\delta_{1/2}}(u''_n - u''_{n'} - \mu\hbar\omega). \tag{E.75}$$

Die Gl. (E.75) entspricht der Gl. (7.21); und nach der Gl. (7.24) müssen wir noch folgende Ableitungen berechnen $\frac{\partial}{\partial\delta}\frac{\partial}{\partial\delta^*}\sigma(\mu,\beta)\big/_{\delta=\delta^*=0}$,

wir werden also die erwähnten partiellen Ableitungen ausrechnen.

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial\delta}\sigma(\mu,\beta) = \sum_m \frac{a^{m+\mu}}{(m+\mu)!}\frac{b^m}{m!}\frac{\partial}{\partial\delta}\exp\{\bar m(d_1d_2 + d_1^*d_2^*) + \tfrac12(d_3+d_3^*)\}\\ + \exp\{\bar m(d_1d_2+d_1^*d_2^*)+\tfrac12(d_3+d_3^*)\}\sum_m \frac{a^{m+\mu-1}}{(m+\mu-1)!}\frac{b^m}{m!}\frac{\partial a}{\partial\delta}\\ + \exp\{\bar m(d_1d_2+d_1^*d_2^*)+\tfrac12(d_3+d_3^*)\}\sum_m \frac{a^{m+\mu}}{(m+\mu)!}\frac{b^{m-1}}{(m-1)!}\frac{\partial b}{\partial\delta}.\end{aligned} \tag{E.76}$$

Wir haben in die $\sigma(\mu,\beta)$ -Funktion folgende Definition eingeführt

$$\bar m = \frac{x}{1-x} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} \tag{E.77}$$

$\bar m$ entspricht der mittleren Phononenbesetzungszahl im thermischen Gleichgewicht, die wir in (7.26) eingeführt haben.

Mit der eingeführten Definition (E.77) bekommen wir folgende Relationen

$$\frac{\partial a}{\partial\delta} = \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2}}(1+\bar m)d_2^* \quad ; \quad \frac{\partial a}{\partial\delta^*} = \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2}}(1+\bar m)d_2 \tag{E.78}$$

$$\frac{\partial b}{\partial\delta} = -\sqrt{\frac{\hbar\omega}{2}}\,\bar m d_1^* \quad ; \quad \frac{\partial b}{\partial\delta^*} = -\sqrt{\frac{\hbar\omega}{2}}\,\bar m d_1 \tag{E.79}$$

Ferner haben wir folgende partielle Ableitungen:

$$\frac{\partial d_1}{\partial \delta} = \frac{\partial d_1^*}{\partial \delta^*} = -\sqrt{\frac{\hbar\omega}{2}}$$

$$\frac{\partial d_2}{\partial \delta} = \frac{\partial d_2^*}{\partial \delta^*} = \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2}} \qquad \text{(E.80)}$$

$$\frac{\partial d_3}{\partial \delta} = -2\sqrt{\frac{\hbar\omega}{2}}\, d_2 \quad ; \quad \frac{\partial d_3^*}{\partial \delta^*} = -2\sqrt{\frac{\hbar\omega}{2}}\, d_2^* \,.$$

Unter der Verwendung von (E.78), (E.79), (E.80) und nach einigen algebraischen Rechnungen erhalten wir in (E.76) das Ergebnis

$$\frac{\partial}{\partial \delta}\sigma(\mu,\bar{m}) = \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2}}\Big[\sigma(\mu,\bar{m})\{\bar{m}(d_1-d_2)-d_2\} + \sigma(\mu-1,\bar{m})(1+\bar{m})d_2^* - \sigma(\mu+1,\bar{m})\,\bar{m}\,d_1^*\Big] \qquad \text{(E.81)}$$

Wir bilden nun die zweite partielle Ableitung von (E.81)

$$\frac{\partial}{\partial \delta^*}\frac{\partial}{\partial \delta}\sigma(\mu,\bar{m}) = \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2}}\Big[\{\bar{m}(d_1-d_2)-d_2\}\frac{\partial}{\partial \delta^*}\sigma(\mu,\bar{m}) + \sigma(\mu-1,\bar{m})(1+\bar{m})\frac{\partial}{\partial \delta^*}d_2^* + (1+\bar{m})d_2^*\frac{\partial}{\partial \delta^*}\sigma(\mu-1,\bar{m}) - \sigma(\mu+1,\bar{m})\,\bar{m}\frac{\partial d_1^*}{\partial \delta^*} - \bar{m}\,d_1^*\frac{\partial}{\partial \delta^*}\sigma(\mu+1,\bar{m})\Big]. \qquad \text{(E.82)}$$

Wir verwenden noch einmal (E.78), (E.79) und (E.80) in der Gl. (E.82) und nach langwierigen Rechnungen erhalten wir

$$\frac{\partial}{\partial \delta^*}\frac{\partial}{\partial \delta}\sigma(\mu,\bar{m})\Big|_{\delta=\delta^*=0} = \frac{\hbar\omega\alpha^2}{2}\Big[\Big\{8\bar{m}^2 + 4\bar{m}\Big(2-\frac{\mu}{\alpha^2}\Big) + \Big(1-\frac{\mu}{\alpha^2}\Big)^2\Big\}\sigma^0(\mu,\bar{m}) - 4(2\bar{m}+1)\,\bar{m}\,\sigma^0(\mu+1,\bar{m})\Big] \qquad \text{(E.83)}$$

mit

$$\sigma^0(\mu,\bar{m}) = \exp\{-\alpha^2(2\bar{m}+1)\}\sum_{m=0}^{\infty}\frac{a^{m+\mu}}{(m+\mu)!}\,\frac{b^m}{m!} \qquad \text{(E.84)}$$

und $a = (1+\bar{m})\alpha^2$; $b = \bar{m}\alpha^2$.

Wir haben ferner in der Ableitung von (E.83) die Identität

$$(1+\bar{m})\,\sigma^0(\mu-1,\bar{m}) + \bar{m}\,\sigma^0(\mu+1,\bar{m}) = \frac{\mu}{\alpha^2}\sigma^0(\mu,\bar{m}) + 2\bar{m}\,\sigma^0(\mu+1,\bar{m}) \qquad \text{(E.85)}$$

benutzt.

Schließlich haben wir für (E.83) die Abkürzung

$$g(\mu,\bar{m}) = \frac{\partial}{\partial\delta^*}\frac{\partial}{\partial\delta}\sigma(\mu,\bar{m})\Big|_{\delta=\delta^*=0}$$

eingeführt. Man kann auch leicht beweisen, daß

$$\frac{\partial}{\partial\delta^*}\frac{\partial}{\partial\delta}\sigma(\mu,\bar{m}) = \frac{\partial}{\partial\delta}\frac{\partial}{\partial\delta^*}\sigma(\mu,\bar{m})$$

gilt.

In $\sigma^0(\mu,\bar{m})$ sind alle Parameter ρ, ρ', ρ^*, $\rho^{*\prime}$ δ und δ^* Null gesetzt worden, diese Bedingung entspricht den strahlenden Übergängen. Infolgedessen haben wir aus (E.74) es nur mit dem Ausdruck

$$\Gamma(\Omega,\beta) = \sum_{\mu} \sigma^0(\mu,\beta)\,\delta_{\mu/2}(u''_u - u''_{u'} + \Omega - \mu\hbar\omega) \qquad \text{(E.86)}$$

zu tun.

Wir haben den Ausdruck (E.86) in Kapitel II verwendet.

Anhang F

In diesem Anhang haben wir die Computerprogramme zusammengefaßt.

Als erstes kommt das Programm für den C_F (Absorptionsquerschnitt) des F-Zentrums, welcher in der Gleichung (5.19) verwendet wird.

Als nächstes folgt das Programm für die Emission, d.h. die Berechnung der Gleichung (6.9) bzw. (11.4).

Danach haben wir auf der Seite XXIII das Programm für die elektronischen Matrixelemente berechnet, d.h. der Faktor, der vor der Summe in der Gleichung (8.8) erscheint. Anschließend folgt die Berechnung für die Summe von (8.8) und das Produkt zwischen den elektronischen Matrixelementen, und die Summe gibt uns die Übergangswahrscheinlichkeiten (8.8).

Auf der Seite XXXVI haben wir das Programm für die Gleichung (9.6) berechnet. Dasselbe Programm dient zur Berechnung der Gleichung (10.1); in diesem Fall muß man nur darauf achten, daß in der Zeile 540 CONST = 3.023E37, 620 MUE = - I FIX(X MUE), und entsprechend X MUE = - X MUE auf der Zeile 650 verwendet wird. In der Zeile 1010 wird B = 1.

Nun haben auf der Seite XXXIX das Programm für die Gleichung (9.7) berechnet, dasselbe gilt auch für die Gleichung (10.3); wir müssen nur für die Zeile 360 CONST = 3.023E37, 440 MUE = - IFIX(X MUE), und für 470 X MUE = -X MUE ersetzen. In der Zeile 830 wird B = 1.

```
START PSEFTNCOMP (0074,08)
MO STOHP WURDE ERZEUGT

ANFANG PROTOKOLL
000010  C       ABSORPTION FUER KCL
000020  C ENERGIEN IN EV
000030  C       A=ALFA PARAMETER DES 1S ZUSTANDES
000040  C       B=BETA PARAMETER DES 2P ZUSTANDES
000050  C       XL=LAMDA VARIATIONSPARAMETER
000060  C       ENS=HSTERN ERECHUNGSINDEX
000070          DIMENSION WABS(10),OME(10)
000080          READ 5,UABS,OMEGA,ALFA
000090          READ 5,A,B,XL,ENS
000100          PRINT 6,UABS,OMEGA,ALFA
000110          PRINT 6,A,B,XL,ENS
000120          XL2=XL*XL
000130          A3=A*A*A
000140          B5=B**5
000150          SA8=(6.*A+B)**2
000160          AB=(A+B)**12
000170          CONS=4.473
000180          GAMAH=0.028
000190          EFF=1.+(ENS*ENS-1.)/3.
000200          CF=CONS*XL2*A3*B5*SA8
000210          CF=CF/(ENS*AB)
000220          CF=EFF*EFF*CF
000230          T=0.
000240          DOM=0.01
000250          DO 1 I=1,30
000260          T=T+10.
000270          OM=UABS+ALFA*ALFA*OMEGA-6.*DOM
000280          DO 2 K=1,10
000290          OM=OM+DOM
000300          OME(K)=OM
000310          SUMME=0.
000320          XMUE=0.
000330          E=-UABS
000340  23      IF(E) 22,24,24
000350  22      XMUE=XMUE+1.
000360          E=E+OMEGA
000370          GOTO 23
000380  24      CONTINUE
000390          XMUE=-XMUE
000400  21      MUE=IFIX(XMUE)
000410          CALL HEINZ(SIGMA,MUE,T,OMEGA,ALFA)
000420          R=E*SIGMA*GAMAH/((E-OM)**2+GAMAH**2)
000430          SUMME=SUMME+R
000440          XMUE=XMUE+1.
000450          E=E+OMEGA
000460          TEST=1.
000470          IF(MUE.GT.0) TEST=ABS(R/SUMME)
000480          IF(TEST.GT.1.E-10) GOTO 21
000490          WABS(K)=CF*SUMME
000500   2      CONTINUE
000510          PRINT 4,(OME(J),J=1,10)
000520          PRINT 3,T,(WABS(J),J=1,10)
```

```
2404*      PTPR0001    %ABS      ZDV TUEBINGEN  14.09.77    182406   A

000530    1     CONTINUE
000540    3     FORMAT (1H0,F5.0,10X,10E11.5)
000550    4     FORMAT (1H0,17X,10F10.2)
000560    5     FORMAT (4F10.4)
000570    6     FORMAT (1H0,4F10.4)
000580          STOP
000590          END
ENDE PROTOKOLL
KEINE SYNTAXFEHLER

ENDE PSEFTNCOMP (0074.08)  1.13
%UE.,PROT.=-STD-,Q.=/FREMDSTRING


START PSEFTNCOMP (0074.08)
MO HEINZ WURDE ERZEUGT

ANFANG PROTOKOLL
000010          SUBROUTINE HEINZ(SIGMA,MUE,T,OMEGA,ALFA)
000020          MU=MUE
000030          BETA=1./(T*8.616E-5)
000040          E=EXP(-BETA*OMEGA)
000050          A=ALFA*ALFA
000060          X=-A*(1.+E)/(1.-E)
000070          E1=EXP(X)
000080          AS=A/(1.-E)
000090          BS=A*E/(1.-E)
000100          SUM=0.
000110          S=1.
000120          IF (MU) 4,1,5
000130    4     MU=-MU
000140          AT=AS
000150          AS=BS
000160          BS=AT
000170    5     CONTINUE
000180          DO 2I=1, ML
000190          Y=I
000200          S=S*AS/Y
000210          IF(S.LT.1.E-250)S=0.
000220          IF(S.EQ.0.) GOTO 6
000230    2     CONTINUE
000240          SUM=S
000250    1     M=1
000260    3     B=(M+MU)*M
000270          S=S*AS*BS/B
000280          SUM=SUM+S
000290          IF(SUM.LT.1.E-150) GOTO 6
000300          ST=S/SUM
000310          TEST=ABS(ST)
000320          M=M+1
000330          IF(TEST.GT.1.E-11) GOTO 3
000340    6     CONTINUE
000350          SIGMA=SUM*E1
000360          RETURN
000370          END
ENDE PROTOKOLL
KEINE SYNTAXFEHLER

ENDE PSEFTNCOMP (0074.08)  0.80
%MO.
```

```
START PSEFTNCOMP (0074,08)
MC STOHP WURDE ERZEUGT

ANFANG PROTOKOLL
000010   C      EMISSION FLER NACL
000020   C ENERGIEN IN EV
000030   C      A=ALFA PARAMETER DES 1S ZUSTANDES
000040   C      B=BETA PARAMETER DES 2P ZUSTANDES
000050   C      XL=LAMDA VARIATIONSPARAMETER
000060   C      ENS=NSTERN BRECHUNGSINDEX
000070         DIMENSION WEMS(30)
000080         READ 5,O,OMEGA, ALFA
000090         READ 5,A,B,XL,ENS
000100         PRINT 6,O,OMEGA,ALFA
000110         PRINT 6,A,B,XL,ENS
000120         XL2=XL*XL
000130         AB=A*A*A
000140         B5=B**5
000150         SAB=(6.*A+B)**2
000160         AB=(A+B)**12
000170         CONS=5.555E8
000180         EFF=1.+(ENS*ENS-1.)/3.
000190         CF=CONS*ENS*XL2*AB*B5*SAB
000200         CF=CF/((1.+XL2)*AB)
000210         CF=EFF*EFF*CF
000220         T=0
000230         DO 1 I=1, 30
000240         T=T+10.
000250         SUMME=0.
000260         XMUE=0.
000270         E=-O
000280   23    IF(E)22,24,24
000290   22    XMUE=XMUE+1.
000300         E=E+OMEGA
000310         GOTO 23
000320   24    CONTINUE
000330         XMUE=-XMUE
000340   21    MUE=IFIX(XMUE)
000350         MU=-MUE
000360         CALL HEINZ (SIGMA,MU,T,OMEGA,ALFA)
000370         R=E**3*SIGMA
000380         SUMME=SUMME+R
000390         XMUE=XMUE+1.
000400         E=E+OMEGA
000410         TEST=ABS(R/SUMME)
000420         IF(TEST.GT.1.E-5) GOTO 21
000430         WEMS(I)=CF*SUMME
000440         PRINT 3,T,WEMS(I)
000450    1    CONTINUE
000460    3    FORMAT (1HO,F5.0,10X,1PE11.5)
000470    5    FORMAT (4F10.4)
000480    6    FORMAT (1HO,4F10.4)
000490         STOP
000500         END
ENDE PROTOKOLL
KEINE SYNTAXFEHLER
```

```
ENDE PSEFTACOMP (0074.08)  0.90
*LE.,PROT.=-STD-,C.=/FREMDSTRING


START PSEFTACOMP (0074.08)
MC HEINZ WURDE ERZEUGT

ANFANG PROTOKOLL
000010          SUBROUTINE HEINZ(SIGMA,MUE,T,OMEGA,ALFA)
000020          MU=MUE
000030          BETA=1./(T*8.616E-5)
000040          E=EXP(-BETA*OMEGA)
000050          A=ALFA*ALFA
000060          X=-A*(1.+E)/(1.-E)
000070          E1=EXP(X)
000080          AS=A/(1.-E)
000090          BS=A*E/(1.-E)
000100          SUM=0.
000110          S=1.
000120          IF (MU) 4,1,5
000130    4     MU=-MU
000140          AT=AS
000150          AS=BS
000160          BS=AT
000170    5     CONTINUE
000180          DO 2I=1, MU
000190          Y=I
000200          S=S*AS/Y
000210          IF(S.LT.1.E-25)S=0.
000220          IF(S.EQ.0.) GOTO 6
000230    2     CONTINUE
000240          SUM=S
000250    1     M=1
000260    3     B=(M+MU)*M
000270          S=S*AS*BS/B
000280          SUM=SUM+S
000290          IF(SUM.LT.1.E-15) GOTO 6
000300          ST=S/SUM
000310          TEST=ABS(ST)
000320          M=M+1
000330          IF(TEST.GT.1.E-11) GOTO 3
000340    6     CONTINUE
000350          SIGMA=SUM*E1
000360          RETURN
000370          END
ENDE PROTOKOLL
KEINE SYNTAXFEHLER

ENDE PSEFTACOMP (0074.08)  0.76
*MC.


ENDE MONTIERE (22.05)  2.74
*STARTE,DL.=F-NEST,DATEN=/FREMDSTRING

START STDHP

     1.8690     0.0210     6.5400

     0.9800     0.8400     0.2230     1.5400
```

```
START PSEFTNCOMP (0074.08)
MC STDHP WURDE ERZEUGT

ANFANG PROTOKOLL
000010   C      BERECHNUNG DER ELEKTRONISCHEN MATRIXELEMNTE
000020   C      A=ALFA STATISCHER PARAMETER
000030   C      G=GAMA STATISCHER PARAMETER
000040   C      D=DELTA STATISCHER PARAMETER
000050   C      XL=LAMDA STATISCHER PARAMETER
000060   C      AI=ALFA INDEX DYNAMISCHER PARAMETER
000070         READ 8, A,G,D,XL,AI
000080         PRINT 9, A,G,D,XL,AI
000090         A2=A*A
000100         XL2=XL*XL
000110         G3= G*G*G
000120         AG=A+G
000130         C2=G*G/(G*G-3.*D*G+3.*D*D)
000140         YI=1.+3.*(A-D)/AG-(12.*A*D+8.*A2)/AG**2+40.*A2*D/AG**3
000150         YI2=YI*YI
000160         EML=YI2*20.57E40*XL2*AI*AI*A*C2*G3/((1.+XL2)*AG**6)
000170         PRINT 10, EML
000180    8    FORMAT (5F10.4)
000190    9    FORMAT (1H0,5F10.4)
000200   10    FORMAT (1H0,'EML=',E15.5)
000210         STOP
000220         END
ENDE PROTOKOLL
KEINE SYNTAXFEHLER

ENDE PSEFTNCOMP (0074.08)  0.66
*MU.


ENDE MONTIERE (22.05)  2.72
*STARTE,DU.=F-NEST,DATEN=/FREMDSTRING

START STDHP

    1.1200    0.5800    0.4640    0.4900   -0.0324

EML=    0.11663E+37
STOP

ENDE STDHP  0.08
```

```
START PSEFTNCOMP (0074,08)
MC STOMP WURDE ERZEUGT

ANFANG PROTOKOLL
000010   C      RECHNUNGEN FUER NACL
000020   C      PROGRAM WERT
000030          COMMON/T/S(6),C(6),G1(6),G2(6)
000040          COMMON U,OMEGA,ALPHAS
000050          TT=0.
000060          DO 1 M=1,6
000070          TT=TT+50.
000080     1    S(M)=TT
000090          READ (5,2) (G1(M),M=1,6)
000100          READ (5,2) (G2(M),M=1,6)
000110          READ 7,U,OMEGA,ALPHAS
000120          PRINT 5,(G1(M),M=1,6)
000130          PRINT 6, (G2(M),M=1,6)
000140          PRINT 8,U,OMEGA,ALPHAS
000150          DO 4 M=1,6
000160          BETA=1./(S(M)*8.616E-5)
000170          ETOB = EXP(-BETA*OMEGA)
000180          C(M)=(G1(M)+G2(M)*ETOB)/(1.-ETOB)
000190          WERT=Y(S(M),G1(M),G2(M))
000200          PRINT 3,M,S(M),C(M),WERT
000210     4    CONTINUE
000220     2    FORMAT (6B)
000230     7    FORMAT (4F10.4)
000240     3    FORMAT (1X,'M=',I2,5X,'S=',F5.1,5X,'G=',E10.3,5X,'WERT=',E1
000250     5    FORMAT (1X,'G1=',6E10.3)
000260     6    FORMAT (1X,'G2=',6E10.3)
000270     8      FORMAT (1H0,4F10.4)
000280          STOP
000290          END
ENDE PROTOKOLL
KEINE SYNTAXFEHLER

ENDE PSEFTNCOMP (0074,08)  0.88

START PSEFTNCOMP (0074,08)
MC Y WURDE ERZEUGT

ANFANG PROTOKOLL
000300          FUNCTION Y(T,G1,G2)
000310          DIMENSION SIGMA(2)
000320          COMMON U,OMEGA,ALPHAS
000330          IF (T) 31, 31, 32
000340     31   Y = 0.
000350          RETURN
000360     32   CONTINUE
000370          BETA = 1./(T * 8.616E-5)
000380          CONST=2.46E9
000390          SUMME = 0.
000400          XMUE = 0.
000410          E=-U
000420     21   MUE = IFIX(XMUE)
000430      9   ETOB = EXP(-BETA*OMEGA)
```

```
000440   1111 ZO = 4.*ETCB / ((1.-ETCB)**2)
000450        Z1=(XMUE/ALPHAS-(1.+ETCB)/(1.-ETCB))**2+ZO
000460        Z2 = ZO*(1.+ETCB)
000470        G=-ALPHAS*(1.+ETCB)/(1.-ETCB)
000480        E1=EXP(G)
000490      7 DO 8 II = 1,2
000500        AS=ALPHAS/(1.-ETCB)
000510        BS=ALPHAS*ETCB/(1.-ETCB)
000520        SUM=0.
000530        S=1.
000540        IF(MUE)4,1,5
000550     4  MUE=-MUE
000560        AT=AS
000570        AS=BS
000580        BS=AT
000590     5  CONTINUE
000600        DO 2 I=1,MLE
000610        A=I
000620        S=S*AS/A
000630        IF(S.LT.1.E-250) S=0.
000640        IF(S.EQ.0.) GOTO 6
000650     2  CONTINUE
000660        IF(S.EQ.0.) GOTO 6
000670        N=MLE
000680        G=(N+1.)*G1+N*G2
000690        DELTA=(G/2.)/(E*E+G*G/4.)
000700        SUM=S*DELTA
000710     1  M=1
000720     3  B=(M+MUE)*M
000730        S=S*AS*BS/B
000740        N=N+M
000750        G=(N+1.)*G1+N*G2
000760        DELTA=(G/2.)/(E*E+G*G/4.)
000770        SUM=SUM+S*DELTA
000780        IF(SUM.LT.1.E-150) GOTO 6
000790        ST=S/SUM
000800        TEST=ABS(ST)
000810        M=M+1
000820        IF(TEST.GT.1.E-11) GOTO 3
000830     6  CONTINUE
000840        SIGMA(II) = SUM*E1
000850     8 MLE = IFIX(XMLE + 1.)
000860        PHON=(ALPHAS*OMEGA/2.)*(SIGMA(1)*Z1-SIGMA(2)*Z2)
000870        SUMME=SUMME+PHON
000880        XMUE = XMUE + 1.
000890        E = E + OMEGA
000900        TEST=ABS(PHON/SUMME)
000910        IF(TEST.GT.1.E- 5) GOTO 21
000920        Y = SUMME * CONST
000930        RETURN
000940        END
ENDE PROTOKOLL
KEINE SYNTAXFEHLER

ENDE PSEFTACOMP (0074.08)  1.12
*MC.


ENDE MONTIERE (22.05)  3.12
*STARTE,DL.=F-NEST,DATEN=/FREMDSTRING

START STOPP
```

```
START PSEFTNCOMP (0074.08)
MC STDHP WURDE ERZEUGT

ANFANG PROTOKOLL
000010  C       BERECHNUNG DER ELEKTRONISCHEN MATRIXELEMNTE
000020  C       A=ALFA STATISCHER PARAMETER
000030  C       G=GAMA STATISCHER PARAMETER
000040  C       D=DELTA STATISCHER PARAMETER
000050  C       XL=LAMDA STATISCHER PARAMETER
000060  C       AI=ALFA INDEX DYNAMISCHER PARAMETER
000070  C       GI=GAMA INDEX DYNAMISCHER PARAMETER
000080  C       XLI=LAMDA INDEX DYNAMISCHER VARIATIONSPARAMETER
000090          READ 5, A,G,D,XL
000100          READ 5, AI,GI,XLI
000110          PRINT 6, A,G,D,XL
000120          PRINT 6, AI,GI,XLI
000130          A2=A*A
000140          XL2=XL*XL
000150          G2=G*G
000160          G3= G*G*G
000170          G4=G*G*G*G
000180          G5=G*G*G*G*G
000190          D2=D*D
000200          DL=1.5*XL*GI*(2.*D2-D*G)/(G*(G2-3.*D*G+3.*D2))
000210          AP=1.5*XL*(G-2.*D)/(2*(G2-3.*D*G+3.*D2))
000220          AD=1.333*(5.*A2+2.*A*G)/((5.*A+G)**2)
000230          DG=(21.*A2+10.*A*G+G2)/(3.*(5.*A+G)**2)
000240          XI=(XLI/(1.+XL2)+DL)*(2./G3-3.*D/G4)
000250          XI=XI-3.*GI*XL*(1./G4-5.*D/G5)
000260          XI=XI+(AI*AD+GI*DG)*AP*(2./G3-6.*D/G4)
000270          XI=XI-6.*XL*(AI*AD+2.*GI*DG)/G4
000280          XI2=XI*XI
000290          EME=XI2*3.489E-25*G5/((1.+XL2)*(G2-3.*D*G+3.*D2))
000300          PRINT 7, EME
000310    5     FORMAT (5F10.4)
000320    6     FORMAT (1HC,5F10.4)
000330    7     FORMAT (1HC,'EME=',E15.5)
000340          T = 0.
000350          DO 10 I = 1, 100
000360          T = T + 10.
000370          W = Y(T)
000380          V=W*EME
000390          PRINT 600, T, W, V
000400       10 CONTINUE
000410      600 FORMAT (1HC,10X,'TEMPERATUR=',F7.2,10X,'W(F,C)=',E15.5,1E25
000420          STOP
000430          END
ENDE PROTOKOLL
KEINE SYNTAXFEHLER

ENDE PSEFTNCOMP (0074.08)  0.96

START PSEFTNCOMP (0074.08)
MC Y WURDE ERZEUGT

ANFANG PROTOKOLL
```

```
2414*      PTPROC01    WABS     ZDV TUEBINGEN  14.09.77    182406   A  L001
000440         FUNCTION Y(T)
000450         DIMENSION SIGMA(2)
000460         U=-0.074
000470         ALPHAS=19.7
000480         OMEGA=0.018
000490         IF (T) 31, 31, 32
000500      31 Y = 0.
000510         RETURN
000520      32 CONTINUE
000530         BETA = 1./(T * 8.616E-5)
000540         CONST = 1.079E 16 * (BETA**1.5)
000550         SUMME = 0.
000560         XMUE = 0.
000570         E = U
000580      23 IF (E) 22,21,21
000590      22 XMUE = XMUE + 1.
000600         E = E + OMEGA
000610         GOTO 23
000620      21 MUE = IFIX(XMUE)
000630       9 ETOB = EXP(-BETA*OMEGA)
000640    1111 Z0 = 4.*ETOB / ((1.-ETOB)**2)
000650         Z1=(XMUE/ALPHAS-(1.+ETOB)/(1.-ETOB))**2+Z0
000660         Z2 = Z0*(1.+ETOB)
000670         C=-ALPHAS*(1.+ETOB)/(1.-ETOB)
000680         E1=EXP(C)
000690       7 DO 8 II = 1,2
000700         AS=ALPHAS/(1.-ETOB)
000710         BS=ALPHAS*ETOB/(1.-ETOB)
000720         SUM=0.
000730         S=1.
000740         IF(MUE)4,1,5
000750       4   MUE=-MUE
000760         AT=AS
000770         AS=BS
000780         BS=AT
000790       5  CONTINUE
000800         DO 2 I=1,MUE
000810         A=I
000820         S=S*AS/A
000830         IF(S.LT.1.E-250) S=0.
000840         IF(S.EQ.0.) GOTO 6
000850       2  CONTINUE
000860         IF(S.EQ.0.) GOTO 6
000870         SUM=S
000880       1  M=1
000890       3  B=(M+MUE)*M
000900         S=S*AS*BS/B
000910         SUM=SUM+S
000920         IF(SUM.LT.1.E-150) GOTO 6
000930         ST=S/SUM
000940         TEST=ABS(ST)
000950         M=M+1
000960         IF(TEST.GT.1.E-11) GOTO 3
000970       6  CONTINUE
000980         SIGMA(II) = SUM*E1
000990       8 MUE = IFIX(XMUE + 1.)
001000         PHON=(ALPHAS*OMEGA/2.)*(SIGMA(1)*Z1-SIGMA(2)*Z2)
001010         B = EXP(-BETA * E)
001020         R = SQRT(E) * B * PHON
001030         SUMME = SUMME + R
```

```
2414*       PTPROJ01    WABS      ZDV TUEBINGEN  14.09.77     182406    A  L

001060          TEST = ABS(R/SUMME)
001070          IF(TEST.GT.1.E- 5) GOTO 21
001080          Y = SUMME * CONST
001090          RETURN
001100          END
ENDE PROTOKOLL
KEINE SYNTAXFEHLER

ENDE PS&FTNCOMP (0074.08)  0.94
=MO.


ENDE MONTIERE (22.05)  3.11
=STARTE,DU.=F-NEST,DATEN=/FREMDSTRING

START STOHP
```

```
START PSEFTNCOMP (0074,08)
MC STDHP WURDE ERZEUGT

ANFANG PROTOKOLL
000010  C       BERECHNUNG DER ELEKTRONISCHEN MATRIXELEMENTE FUR FFRIM
000020  C       A=ALFA STATISCHER PARAMETER
000030  C       E=EPSILON STATISCHER PARAMETER
000040  C       EI=EPSILON INDEX DINAMISCHER PARAMETER
000050          READ 12,A,E,EI
000060          PRINT 13, A,E,EI
000070          A3=A*A*A
000080          AE=A+E
000090          ZI=3.*(A+4.*E)/(E*AE)-15./E-16.*E/(AE*AE)-80.*A*E/(AE**3)
000100          ZI2=ZI*ZI
000110          EMFP=ZI2*7.314E-29*EI*EI*A3/(AE**6)
000120          PRINT 14,EMFP
000130    12    FORMAT (3F10.4)
000140    13    FORMAT (1HC,3F10.4)
000150    14    FORMAT (1HC,'EMFP=',E15.5)
000160          T = 0.
000170          DO 10 I = 1, 100
000180          T = T + 10.
000190          W = Y(T)
000200          V=W*EMFP
000210          PRINT 600, T, W, V
000220       10 CONTINUE
000230      600 FORMAT (1HC,10X,'TEMPERATUR=',F7.2,10X,'W(F,C)=',E15.5,1E25.5
000240          STOP
000250          END
ENDE PROTOKOLL
KEINE SYNTAXFEHLER

ENDE PSEFTNCOMP (0074,08)  0,69

START PSEFTNCOMP (0074,08)
MC Y WURDE ERZEUGT

ANFANG PROTOKOLL
000260          FUNCTION Y(T)
000270          DIMENSION SIGMA(2)
000280          L=-0.94
000290          ALPHAS=40.
000300          OMEGA=0.018
000310          IF (T) 31, 31, 32
000320       31 Y = 0.
000330          RETURN
000340       32 CONTINUE
000350          BETA = 1./(T * 8.616E-5)
000360          CONST = 1.079E 16 * (BETA**1.5)
000370          SUMME = 0.
000380          XMUE = 0.
000390          E = 0
000400       23 IF (E) 22,21,21
000410       22 XMUE = XMUE + 1.
000420          E = E + OMEGA
000430          GOTO 23
```

```
2411*      PTPROG01    WABS      ZDV TUEBINGEN  14.09.77    182406   A
000440       21 MUE = IFIX(XMUE)
000450        9 ETOB = EXP(-BETA*OMEGA)
000460     1111 ZO = 4.*ETOB / ((1.-ETOB)**2)
000470          Z1=(XMUE/ALPHAS-(1.+ETOB)/(1.-ETOB))**2+ZO
000480          Z2 = ZO*(1.+ETOB)
000490          Q=-ALPHAS*(1.+ETOB)/(1.-ETOB)
000500          E1=EXP(Q)
000510        7 DO 8 II = 1,2
000520          AS=ALPHAS/(1.-ETOB)
000530          BS=ALPHAS*ETOB/(1.-ETOB)
000540          SUM=0.
000550          S=1.
000560          IF(MUE)4,1,5
000570       4  MUE=-MUE
000580          AT=AS
000590          AS=BS
000600          BS=AT
000610       5  CONTINUE
000620          DO 2 I=1,MUE
000630          A=I
000640          S=S*AS/A
000650          IF(S.LT.1.E-250) S=0.
000660          IF(S.EQ.0.) GOTO 6
000670       2  CONTINUE
000680          IF(S.EQ.0.) GOTO 6
000690          SUM=S
000700       1  M=1
000710       3  B=(M+MUE)*M
000720          S=S*AS*BS/B
000730          SUM=SUM+S
000740          IF(SUM.LT.1.E-150) GOTO 6
000750          ST=S/SUM
000760          TEST=ABS(ST)
000770          M=M+1
000780          IF(TEST.GT.1.E-11) GOTO 3
000790       6  CONTINUE
000800          SIGMA(II) = SUM*E1
000810        8 MUE = IFIX(XMUE + 1.)
000820          PHON=(ALPHAS*OMEGA/2.)*(SIGMA(1)*Z1-SIGMA(2)*Z2)
000830          B = EXP(-BETA * E)
000840          R = SQRT(E) * B * PHON
000850          SUMME = SUMME + R
000860          XMUE = XMUE + 1.
000870          E = E + OMEGA
000880          TEST = ABS(R/SUMME)
000890          IF(TEST.GT.1.E- 5) GOTO 21
000900          Y = SUMME * CONST
000910          RETURN
000920          END
ENDE PROTOKOLL
KEINE SYNTAXFEHLER

ENDE PSEFTACOMP (0074.08)  1.08
*MC.


ENDE MONTIERE (22.05)  2.99
*STARTE,DU.=F-TEST,DATEN=/FREMDSTRING

START STOPP
```

Literaturnachweise

(1) Stumpf, H.: Quantentheorie der Ionenrealkristalle, Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1961

(2) Stumpf, H.: Phys. Kondens. Materie 13, 101 (1971)

(3) Stumpf, H.: Phys. Kondens. Materie 18, 217 (1974)

(4) Schöll, E.: Diplomarbeit, Tübingen 1976

(5) v. Neumann, J.: Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik, Berlin-Heidelberg-New York: Springer 1968

(6) Stumpf, H., Rieckers, A.: Thermodynamik, Bd. 2, im Druck beim Vieweg Verlag

(7) Messiah, A.: Mecanique Quantique, tome 2, chapitre XVII, Dunod - Paris 1964

(8) Trautenberg, E.: Phys. Kondens. Materie 16, 163 (1973)

(9) Heinzel, W.: Dissertation, Tübingen 1973

(10) Heinzel, W.: Phys. Kondens. Materie 17, 99 (1974)

(11) Stumpf, H.: Z. Phys. 229, 488 (1969)

(12) Renn, W.: Phys. Kondens. Materie 17, 233 (1974)

(13) Hellwege, K.H.: Einführung in die Festkörperphysik, Springer Verlag 1976

(14) Di Bartolo, B.: Optical Interactions in Solids, John Wiley & Sons 1968

(15) Chiarotti, S.: Theory of Imperfect Crystalline Solids, Trieste Lectures 1970, p. 313

(16) Dexter, D.L.: Theory of the Optical Properties of Imperfections in Nonmetals, in Solid State Physics, Vol. 6, F. Seitz and D. Turnbull, eds, Academic Press, New York 1963, p. 363

(17) Rampacher, H.: Z. Naturforschung 23a 401 (1968)

(18) Stumpf, H.: Z. Naturforschung 13a 171 (1958)

(19) Stumpf, H.: Z. Naturforschung 14a 659 (1959)

(20) Evans, B.D., Kemp, J.C.: Phys. Rev. B2 4179 (1970)

(21) Fraser, S.: Phys. Kondens. Materie 17, 71 (1974)

(22) Renn, W.: Bericht Deutsche Forschungsgemeinschaft 1977

(23) Gebhardt, W., Kühnert, H.: Phys. stat. sol. 14, 157 (1966)

(24) Gebhardt, W., Kühnert, H.: Phys. Letters 11, 15 (1964)

(25) Bosi, L., Fantola Lazzarini, A.L., and Lazzarini, E.: Phys. stat. sol. (b) 66, 285 (1974)

(26) Pick, H.: Ergebn. Exakt. Naturwiss. 38, 1 (1965)

(27) Bosi, L., Fantola-Lazzarini, A.L., Lazzarini, E., Morigliano Ramaglia, V. and Tagliacozzo, A.: Phys. stat. sol. (b) 69, 519 (1975)

(28) Rebane, K.K., Rebane, L.A.: Optical properties of Ions in Solids, Ed. B. Di Bartolo (1974), p. 227, und persönliche Mitteilung

(29) Hayashi, T., Ohata, T., Koshino, S.: J. Phys. Soc. Japan 42, 1647 (1977)

(30) Honda, S., Tomura, M.: J. Phys. Soc. Japan 33, 1003 (1972)

(31) Swank, R.K., Brown, F.C.: Phys. Rev. 130, 34 (1963)

(32) Mulazzi, E., Terzi, N.: J. Phys. 28, C4 - 49 (1967)

(33) Spinolo, G.: J. Phys. 28, C4 - 23 (1967); Bosi, L., Podini, P Spinolo, G.: Phys. Rev. 175, 1133 (1968)

(34) Bosi, L., Cova, S., Spinolo, G.: Phys. stat. sol. (b) 68, 603 (1975)

(35) Bosi, L.: Phys. stat. sol. (b) 75, K163 (1976)

(36) Bartram, R.H., Stoneham, A.M.: Solid stat commun. 17, 1593 (1

(37) Auzel, F.: International school of atomic and molecular spectroscopy, Erice (1977)

(38) Fong, F.K.: Radiationless Processes in Molecules and Condens Phases in Topics in Applied Physics, Vol. 15

(39) Born, M., und Mayer, G.: Handb. Phys. 24.2, 623 (1933)

(40) Born, M., und Huang, K.: "Dynamical Theory of Crystal Lattic Cambridge Univ. Press, London and New York (1953)

(41) Seitz, F.: "The Modern Theory of Solids", Mc Graw-Hill, New York (1940)

(42) Mott, N.F., und Gurney, R.W.: "Electronic Processes in Ionic Crystals", Oxford Univ. Press, London and New York (1940)

(43) Pekar, S.I.: Untersuchungen über die Elektronentheorie der Kristalle, Akademie Verlag, Berlin (1954)

(44) Schulman, J.H. und Compton, W.D.: Color Centers in Solids, Macmillian, New York (1962)

(45) Markham, J.H.: "F-Centers in Alkali Halides", Academic Press, New York (1966)

(46) Fowler, W.B.: "Physics of Color Centers", Academic Press, New York (1968)

(47) Lüty, F.: Halbleiterprobleme VI, 238 (1961)

(48) Pick, H.: "Optical Properties of Solids", Ed. F. Abelés, North-Holland Publ. Co., Amsterdam (1972), p. 653

(49) Smith, D.Y., und Dexter, D.L.: "Optical Absorption Strengths of Defects in Isolators" in Progress in Optics, vol. X, p. 165 (1972)

(50) Stumpf, H.: Z. f. Naturforschg. 12a, 153 (1957)

(51) Stumpf, H.: Z. f. Naturforschg. 12a, 465 (1957)

(52) Stumpf, H.: Z. f. Naturforschg. 13a, 171 (1958)

(53) Stumpf, H.: Z. f. Naturforschg. 13a, 621 (1958)

(54) Stumpf, H.: Z. f. Naturforschg. 14a, 403 (1959)

(55) Stumpf, H., und Wagner, M.: Z. f. Naturforschg. 15a, 30 (1960)

(56) Wahl, F.: Z. f. Naturforschg. 19a, 620 (1963)

(57) Wagner, M.: Z. f. Naturforschg. 15a, 889 (1960); 16a, 302 (1961)

LEBENSLAUF

Ich, Ireneo Rojas Hernández, bin am 24.5.1941 als Sohn der Eheleute Pedro Rojas und Victoria Hernández de Rojas in Cherán, Michoacán in Mexiko geboren. Von Februar 1951 bis November 1956 besuchte ich die Voksschule in Cherán; anschließend besuchte ich das Gymnasium "Colegio de San Nicolás de Hidalgo" in Morelia, wo ich 1961 das Abitur bestand.

Von 1962 bis 1966 studierte ich Physik und Mathematik an der "Universidad Michoacana" in Morelia. Im Jahre 1967 setzte ich meine Studien am "Centro de Investigación y Estudios Avanzados" an der Technischen Hochschule in Mexiko-Stadt fort. Gleichzeitig besuchte ich Vorlesungen an der Universidad Nacional Autonoma de Mexico. Im September 1967 legte ich die Diplomprüfung an der Universidad Michoacana ab und erhielt das Diplom "Lic. en Ciencias Fisico-Matematicas". Von Februar 1968 bis November 1968 war ich an der oben erwähnten Universidad Nacional Autonoma in Mexico-Stadt als wissenschaftliche Hilfskraft beschäftigt.

Im Dezember 1968 erhielt ich vom Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) ein viermonatiges Sprachstipendium am Goethe-Institut in Schwäbisch Hall; anschließend erfolgte durch den DAAD meine Immatrikulation an der Universität Tübingen, wo ich am Institut für Theoretische Physik unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Stumpf meine wissenschaftliche Tätigkeit begann. Leider mußte ich wegen schwerer Krankheit meiner Frau Laura Leticia im Juli 1970 meine Tätigkeit am Institut unterbrechen, und wir kehrten nach Mexiko zurück. Von August 1970 bis April 1971 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft am Physik-Department der chemischen Fakultät der Universidad Nacional Autonoma tätig.

Im April 1971 konnte ich mit einem erneuten Stipendium des DAAD nach Deutschland zurückkehren, um unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Stumpf meine Forschungstätigkeit fortzusetzen und meine Promotion abzuschließen. Die Diplomarbeit fertigte ich unter der Leitung von Prof. Dr. H. Stumpf an; diese befaßte sich mit der Theorie der Berechnung von Polaronenzuständen in Ionenkristallen. Die letzte Diplomprüfung legte ich im Februar 1975 ab. Anschließend begann ich mit meiner Dissertation bei Prof. Dr. H. Stumpf. Während dieser Zeit hielt ich Übungen in Theoretischer Physik ab.

Meine letzte Stipendienverlängerung vom DAAD lief mit dem Monat März 1977 ab. Seit April 1977 bin ich als wissenschaftliche Hilfskraft im Institut für Theoretische Physik beschäftigt.

Vorlesungen in Chemie, Mathematik und Physik habe ich bei folgenden Professoren gehört: Estrada, Garcia-Colin, Güttinger, Hewers, Hübener, Jönsson, Krüger, Medina-Nicolau, Mitter, Moreno, Oyarsabal, Plebanski, Schief, Schmid, Speidel, Staudt, Stumpf, Vázquez-Briones, Viniegra, Wahl, Wildermuth.

Fotodruck Spengler
Lessingstraße 4 7401 Neustetten 1
Telefon (07472) 22145